N° d'ordre 476

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

pour obtenir

le grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

André KALT

Ingénieur Chimiste E. S. C. M.

Attaché de Recherche au C. N. R. S.

PREMIÈRE THÈSE

UNE SILICE HYDRATÉE CRISTALLISÉE :
PRÉPARATION, STRUCTURE, PROPRIÉTÉS CHIMIQUES

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

soutenues le 6 Juillet 1969 devant la Commission d'Examen

JURY

MM.	H. SAUCIER	Président
	R. ROHMER	Examinateurs
	R. WEY	
	H. CURIEN	

N° d'ordre

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

pour obtenir

le grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

André KALT

Ingénieur Chimiste E. S. C. M.

Attaché de Recherche au C. N. R. S.

PREMIÈRE THÈSE

UNE SILICE HYDRATÉE CRISTALLISÉE :
PRÉPARATION, STRUCTURE, PROPRIÉTÉS CHIMIQUES

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

soutenues le..... devant la Commission d'Examen

JURY

MM.	H. SAUCIER	Président
	R. ROHMER	Examinateurs
	R. WEY	
	H. CURIEN	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE STRASBOURG

FACULTE DES SCIENCES

Doyen : Professeur J.H. VIVIEN

Doyens Honoraires : A. KIRRMANN, P. LACROUTE, H.J. MARESQUELLE, G. MILLOT

Professeurs Honoraires : P. de BEAUCHAMP, L. BOISSELET, H. CARTAN, G. CERF, C. CHABAUTY, A. CHRETIEN, J. DENY, Ch. EHRESMANN, M. FRECHET, Mle S. GILLET, A. HEE, R. HOCART, A. KIRRMANN, G. LEMEE, P. L'HERITIER, A. LICHNEROWICZ, L. NEEL, Ch. SADRON, E. TERROINE, R. THIRY, H. VILLAT, H. WEISS, Et. WOLFF, J. YVON.

Maître de Conférences Honoraire : R. WEIL.

Professeurs :

H.J. MARESQUELLE	T.	Biologie végétale
A. ROUSSEL	T.	Calcul différentiel et intégral et théorie des fonctions
H. FORESTIER	T.	Chimie générale
J. ROTHE	T.	Physique du Globe
P. LACROUTE	T.	Astronomie
J.H. VIVIEN	T.	Zoologie et Embryologie expérimentale
A. MAILLARD	T.	Physicochimie du Pétrole
S. GORODETZKY	T.	Physique Générale et Physique nucléaire
L. SACKMANN	T.	Mécanique des Fluides
J. BYE	T.	Chimie Physique
R. LOMBARD	T.	Chimie organique
Mle M. PEREY	T.	Chimie nucléaire
S. GOLDSZTAUB	T.	Minéralogie et Pétrographie
P. JOLY	T.	Biologie générale
H. BENOIT	T.	Physicochimie macromoléculaire
P. CUER	T.	Physique générale et physique corpusculaire
G. MILLOT	T.	Géologie et Paléontologie
R. LECOLAZET	T.T.P.	Physique du Globe
H. SAUCIER	T.T.P.	Minéralogie
R. ROHMER	T.	Chimie minérale
Mle A. GAGNIEU	T.T.P.	Botanique
S. NIKITINE	T.	Physique générale
F. STUTINSKY	T.	Physiologie générale
B. WURTZ	T.T.P.	Chimie biologique
J. BRENET	T.	Electrochimie
G. OURISSON	T.T.P.	Chimie

A. COCHE	T.T.P.	Physique nucléaire
R. CERF	T.	Physique générale
J. FRENKEL	T.T.P.	Mathématiques
P. TAGLANG	T.	Physique
J.P. LONCHAMP	T.T.P.	Physique
A. DELUZARCHE	T.T.P.	Chimie
J.B. DONNET	T.T.P.	Chimie Physique
R. ARMBRUSTER	T.T.P.	Physique
A. ROCHE	T.T.P.	Physique du Globe
L. HIRTH	T.	Microbiologie
A. SIGOT	P.S.C.	Zoologie
J. COGNE	T.T.P.	Géologie
A. FUCHS	T.	Mécanique rationnelle
A. GALLMANN	T.T.P.	Physique
P. MIALHE	T.T.P.	Physiologie animale
J.P. EBEL	T.	Chimie biologique
J. PARROD	T.T.P.	Chimie
R. WEY	T.T.P.	Chimie
Mme D. MAGNAC	T.T.P.	Physique
M. DAUNE	P.S.C.	Physique
J.P. ADLOFF	T.T.P.	Chimie nucléaire
D. BERNARD	T.T.P.	Méthodes mathématiques de la physique
M. ZISMAN	T.T.P.	Mathématiques
E. DANIEL	T.	Physique expérimentale
P. CHEVALLIER	T.	Physique
J. GREMILLARD	T.T.P.	Mécanique des Fluides
P. CARTIER	T.	Mathématiques
G. REEB	T.	Topologie
F. NORGUET	T.	Analyse supérieure
R. CHAUVIN	T.	Psychophysiologie
J. WUCHER	P.S.C.	Physique
Mme M. BRINI	P.S.C.	Chimie
G. PERNY	P.S.C.	Physique
R. BARO	P.S.C.	Physique
H. DURANTON	P.S.C.	Botanique
R. WEISS	T.T.P.	Chimie
P. FEDERLIN	T.T.P.	Chimie
J. LERAY	P.S.C.	Physique
J.P. SCHWING	P.S.C.	Chimie
M. SIESKIND	P.S.C.	Physique
G. MONSONEGO	T.	Physique théorique
P. GABRIEL	T.T.P.	Mathématiques
C. WIPPLER	T.	Physicochimie des Hauts Polymères industriels
P.A. MEYER	T.T.P.	Mathématiques
G. WEILL	P.S.C.	Physique
J.M. BLOCH	T.	Chimie
A. CLAUSS	P.S.C.	Chimie
E. FOLLENIUS	P.S.C.	Zoologie
J. LUCAS	P.S.C.	Géologie

G. GLAESER	T. Mathématiques
J.J. THIEBOLD	P.S.C. Biologie animale
J.H. WEIL	P.S.C. Chimie biologique
D. FOATA	P.S.C. Mathématiques

Professeurs associés :

S.R. De GROOT	Physique
R. MARCHESSAULT	Physicochimie macromoléculaire
G. LUMER	Mathématiques
R. MORIARTY	Chimie organique
J. AUSLANDER	Physique corpusculaire

Maîtres de Conférences :

H. DANAN	Physique
Mme WINTER Ch	Physique
J.P. EBERHART	Minéralogie
Mme D. CAGNIANT	Chimie
X. FERNIQUE	Mathématiques
J. STREITH	Chimie
F. GAUTIER	Physique propédeutique
G. SUTTER	Physique électronique
J.L. VERDIER	Mathématiques
J.M. LEHN	Chimie
Cl. ROBERT	Physique
Mr LACROUTE	Biologie végétale
M. GOUNOT	Botanique
J. PRADINES	Mathématiques
A. GIRARDIE	Biologie animale
F. BECKER	Physique mathématique
J. DEHAND	Chimie minérale
Cl. GODBILLON	Mathématiques
M. KAROUBI	Mathématiques
A. MIGNOT	Mathématiques appliquées

Maîtres de Conférences associés :

V. AVANISSIAN	Mathématiques

Secrétaire : G. SAINT-PE

A MON MAITRE

Monsieur le Professeur R. WEY

en hommage respectueux.

AVANT-PROPOS

Le présent travail a été effectué d'octobre 1964 à juin 1968 au Laboratoire de Chimie Minérale de l'Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse, sous la direction de Monsieur le Professeur R. WEY.

Je suis heureux de pouvoir exprimer à mon Maître ma profonde gratitude et mon respectueux attachement. Il a été pour moi un guide bienveillant et l'intérêt constant qu'il a porté à mon travail, ses conseils toujours éclairés, ses critiques pertinentes et les moyens techniques qu'il a mis à ma disposition m'ont été d'un précieux secours.

Il m'est agréable de remercier Mademoiselle M.T. LE BIHAN, Maître de Recherches au C.N.R.S., pour l'aide qu'elle m'a apportée. Elle a guidé mes premiers pas dans le domaine des études structurales avec une compétence et une amabilité rares.

Ma reconnaissance s'adresse également au Centre National de la Recherche Scientifique pour la bourse qu'il a bien voulu m'accorder.

Je tiens à souligner ici la compréhension que j'ai trouvée auprès de tous les services de l'Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse.

Je me dois de remercier mes collègues pour les services qu'ils m'ont rendus, en particulier Monsieur E. GRUNDLER, pour son dévouement de tous les instants, ainsi que Madame J. KALLMANN et Mesdemoiselles R. MEYER, M.P. GRAEBERT et C. SCHMITT pour leur aide technique.

Que Messieurs H. SAUCIER et R. ROHMER, Professeurs à la Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg, Monsieur H. CURIEN, Professeur à la Sorbonne, qui ont bien voulu me faire l'honneur d'examiner ce travail, trouvent ici l'expression de ma respectueuse gratitude.

INTRODUCTION

Nous avons été amenés à nous intéresser au problème de l'existence de silices hydratées définies d'une manière toute fortuite.

Initialement, notre propos était la synthèse de feldspathoïdes potassiques à anions étrangers.

Dans notre laboratoire, J.L. Guth (1964) a montré qu'au moment de la formation hydrothermale d'un feldspathoïde sodique, la géométrie de l'anion introduit dans le mélange de synthèse est déterminante et provoque l'apparition d'un feldspathoïde dont le réseau cristallin est compatible avec elle.

Nous voulions effectuer la même étude en substituant le potassium au sodium; mais, nous n'avons jamais réussi à obtenir de produit à structure " ouverte ".

Les tectosilicates potassiques synthétisés ne contenaient ni eau, ni anions étrangers.

Par contre, dans un petit domaine du diagramme K_2O, Al_2O_3, SiO_2, H_2O, nous avons pu isoler, en très faible quantité, des cristaux, qui après microanalyse, se sont révélés être de l'hydrogénodisilicate de potassium $KHSi_2O_5$.

Ce silicate alcalin peut être attaqué aux acides dilués; il perd alors son potassium et se transforme en une silice hydratée, feuilletée et cristallisée, de formule $H_2Si_2O_5$.

L'existence d'une telle silice est remarquable en soi; c'est pourquoi nous avons entrepris l'étude radiocristallographique du silicate dont la structure permet, par analogie, de connaître celle de la silice obtenue à partir de lui.

Les propriétés chimiques de cette silice sont étonnantes :

elle réagit à froid avec de nombreux produits basiques (bases alcalines, alcalins en milieu ammoniacal, ammoniaque, amines, alcoolate de sodium) pour donner des produits également cristallisés.

En raison du caractère très particulier de cette substance, nous avons jugé utile de faire une étude bibliographique détaillée des silices hydratées, étude qui permet de voir à quel point l'existence de silices hydratées définies, cristallisées ou non, est encore controversée.

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DE LA SILICE HYDRATEE

On peut classer les nombreuses variétés de silice existantes en deux catégories :

- les silices anhydres
- les silices hydratées.

Les silices anhydres sont cristallisées, mis à part, bien entendu, les verres de silice. L'une d'entre elles, le quartz est un constituant essentiel de l'écorce terrestre et si les autres sont moins répandues, elles n'en constituent pas moins un sujet d'étude de choix pour les minéralogistes et les cristallographes.

Anhydre et à haute température, la silice manifeste de fortes propriétés acides : ainsi, au-dessus de 1000°C, elle déplace SO_3 et P_4O_{10} de leurs sels calciques pour donner du silicate de calcium. Elle présente toutes les propriétés d'un anhydride d'acide à l'exception d'une seule : la solubilité.

Certes, elle est soluble dans l'eau sous forme d'acide monosilicique $Si(OH)_4$, mais seulement à une teneur de l'ordre de 100 parties par million.

L'acide monosilicique est une forme de silice hydratée de composition définie, dont l'existence est reconnue sans discussion; Siffert et Wey (1961, 1962) ont montré qu'il réagit avec des cations métalliques en solution pour donner naissance à des silicates argileux. Mais cet acide est instable et, par condensation, il conduit à d'innombrables silices hydratées, dont le degré de polymérisation est très variable.

Les polymères solides obtenus sont amorphes et ils relèvent des théories et des techniques de la chimie colloïdale.

Ils contiennent, à des teneurs variables, de l'eau physiquement adsorbée, ce qui interdit de leur attribuer une composition définie. Mais, leur surface est tapissée de groupes silanols ≡Si-OH caractéristiques des acides siliciques et il est tentant d'essayer d'isoler dans ces produits colloïdaux, des espèces chimiques de composition définie.

Le même but a été poursuivi par des auteurs qui ont débarrassé des silicates de leurs cations tout en conservant la charpente siliceuse.

Nous nous proposons d'exposer ces différentes tentatives en détail.

11. L'ACIDE MONOSILICIQUE

Selon Iler, en saturant de l'eau à température ordinaire avec une silice amorphe pure, on obtient une solution contenant environ 0,01% SiO_2.

Alexandre, Heston et Iler (1954) montrèrent, par cryométrie et mesure de la vitesse de formation du complexe silicomolybdique, que cette silice se trouve essentiellement sous forme d'acide monosilicique $Si(OH)_4$. Des solutions plus concentrées d'acide monosilicique peuvent être obtenues par attaque acide de silicates ou par hydrolyse de composés siliciques monomères, mais l'acide pur n'a jamais pu être isolé.

111. Attaque acide de silicates

Dès 1862, tout en établissant les bases de la théorie des colloïdes, Graham avait étudié l'action d'acides dilués sur des solutions de silicate de soude industrielles. En dialysant les " sols de Graham " obtenus, il avait constaté qu'une fraction importante traversait la membrane semi-perméable.

Plus tard, Mylius et Groschuff (1906) distinguèrent deux catégories d'acide silicique par réaction avec l'albumine. Une

liqueur fraîchement préparée par neutralisation d'une solution à 2% $Na_2Si_2O_5$ par HCl dilué n'est pas troublée par addition d'albumine; l'acide silicique formé diffuse rapidement à travers une membrane semi-perméable et entraîne un abaissement cryométrique important. Mais, après vieillissement, l'albumine provoque une précipitation, car il y a eu polymérisation, mise en évidence par des mesures cryométriques.

En 1931, Kraut obtient de l'acide monosilicique pur par action sur Na_2SiO_3, 6 H_2O d'un mélange d'acides chlorhydrique et acétique. Selon lui, l'acide monosilicique reste stable plusieurs jours s'il prend naissance dans une solution de pH 3,2.

Weitz, Franck et Schuchard (1950) soumettent un certain nombre de silicates à l'action d'acides chlorhydrique ou acétique en solution normale, cette dernière particulièrement intéressante car son pH est sensiblement 3.

Le traitement de l'olivine $(Mg, Fe)_2 SiO_4$ fournit de l'acide monosilicique; il en est de même pour un autre nésosilicate, le grenat $Mg_3Al_2(SiO_4)_3$.

Une attaque chlorhydrique de cinq minutes suffit à transformer la calamine, sorosilicate de formule $(ZnOH)_4Si_2O_6$, en acide monosilicique pratiquement pur alors que l'acide acétique libère en quantités sensiblement égales de l'acide monosilicique et des oligoacides.

A partir de silicates condensés, on obtient certes de l'acide monosilicique mais également des polyacides, particulièrement en milieu acétique. C'est le cas de l'hypersthène, inosilicate de formule $\left[(Fe, Mg)SiO_3\right]_n$, de l'oligoclase, feldspath calcosodique et de la leucite $\left[KAlSi_2O_6\right]_n$.

L'acidification de solutions concentrées de silicates de sodium provoque surtout la formation d'oligo et de polyacides. En versant rapidement dans CH_3COOH N une solution à 25-30% SiO_2, de rapport molaire Na/Si compris entre 0,50 et 0,75, les auteurs obtiennent un mélange contenant 3-7% d'acide monosilicique, 30% d'oligoacides et 60-65% de polyacides.

La proportion d'acide monosilicique augmente avec la dilution de la solution : à partir d'une solution à 2% en SiO_2, on obtient 50-60% d'acide monosilicique, 30-40% d'oligoacides et 5-10% de polyacides.

A l'état solide, les silicates de sodium anhydres se sont révélés particulièrement résistants à l'attaque acide et n'ont pas permis d'obtenir l'acide monosilicique; mais un métasilicate hydraté Na_2SiO_3, 9 H_2O donne par attaque acétique exclusivement de l'acide monosilicique.

A partir de ce même métasilicate, Iler (1952) et Alexander (1953), par une voie originale, ont pu obtenir une solution d'acide monosilicique 0,1 M; ils traitent le silicate à 0°C par la forme acide d'une résine échangeuse de cations, le pH étant maintenu à 3 par addition de petites quantités d'acide fort.

Par électrolyse du métasilicate à 0°C sur une large cathode de mercure, Treadwell (1935) avait obtenu une solution encore plus concentrée.

112. Hydrolyse de composés monomères

La tendance à l'hydrolyse du tétrachlorure de silicium ne peut échapper à qui l'a préparé. Willstäter, Kraut et Lobinger (1929), utilisant un mode opératoire décrit par Ebler et Fellner (1911), entraînent les vapeurs de $SiCl_4$ par un courant d'azote et les recueillent dans de l'eau à 0°C. Ils mesurent un abaissement cryométrique correspondant à une substance de masse molaire 62, exprimée en silice anhydre (théoriquement 60 pour SiO_2).

Ces auteurs sont les premiers à signaler l'importance de la valeur du pH sur le vieillissement de la solution. C'est pourquoi ils effectuent la réaction en présence d'oxyde d'argent qui, en précipitant sous forme d'AgCl une partie de l'acide chlorhydrique libéré, fixe le pH aux environs de 3, valeur optima pour la conservation de l'acide.

La même année, Brintzinger et Troemer obtiennent $Si(OH)_4$ par hydrolyse de $Si(OCH_3)_4$ dans de l'acide chlorhydrique glacé de

normalité comprise entre 0,01 N et 0,00 1 N, donc dans le même domaine de pH.

Cette hydrolyse, qui avait déjà été signalée en 1884 par Grimaux, est effectuée à température ordinaire dans HCl N/500 par Weitz, Franck et Schuchard (1950). Par cryométrie, ils trouvent une masse molaire de 59 exprimée en SiO_2; ils caractérisent également l'acide monosilicique par la vitesse de formation du complexe silicomolybdique, vitesse qui diminue quand le degré de polymérisation augmente.

113. La polymérisation de l'acide monosilicique

L'acide monosilicique n'est stable qu'en solution diluée : la concentration des solutions obtenues, exprimée en silice anhydre, ne dépasse pas 1% dans le cas le plus favorable.

Dès que la concentration augmente, la polymérisation intervient et ce d'autant plus rapidement qu'on s'écarte de la valeur optimale du pH.

L'équation globale de polymérisation peut s'écrire

$$n\ Si(OH)_4 \rightarrow (SiO_2)_n + 2n\ H_2O$$

Elle exprime simplement que des groupes silanols ≡Si-OH disparaissent par condensation, au profit de groupements siloxanes ≡Si-O-Si≡. Une hypothèse de Treadwell et Wieland (1930), reprise et développée par Weyl (1951) est séduisante. Le silicium est tétravalent et, dans les silicates, chaque Si est entouré de quatre voisins O. Mais son degré de coordination peut être 6 en présence d'un ligand monovalent, petit et peu polarisable. C'est le cas du fluorure et dans les fluosilicates, le silicium compte 6 voisins F^-. Treadwell et Wieland pensent que cette aptitude à l'hexavalence est à la base du caractère polymère et non volatil de SiO_2.

Le ligand OH^- est très voisin de F^-, l'un pouvant remplacer l'autre dans nombre de structures, en particulier dans certains

micas. L'instabilité de $Si(OH)_4$ serait due à la non saturation de la coordinence du silicium à l'égard des ions hydroxydes. L'initiation de la polymérisation résulterait du partage d'hydroxydes entre plusieurs atomes de silicium conduisant à la formation de polymères où chaque Si serait entouré de 6 OH^-. Au cours d'une deuxième étape, il y aurait un réarrangement interne avec élimination d'eau.

D'autres mécanismes, faisant intervenir des ions hydroxydes et des molécules d'eau de la solution ont été proposés; mais tous supposent le passage intermédiaire de Si par un stade hexacoordiné.

Néanmoins, il convient de dire que la présence d'ions hexacoordinés dans des solutions siliciques en voie de polymérisation n'a jamais pu être mise en évidence.

12. LES SOLS ET LES GELS

Nous nous contenterons de signaler l'existence d'acides oligosiliciques solubles.

Un tel acide de faible masse moléculaire fut isolé pour la première fois par Robinson (1964). C'est un liquide limpide, incolore, de consistance analogue à la glycérine. Exposé à l'humidité atmosphérique, il polymérise immédiatement et donne naissance à un gel dur.

Les silices colloïdales et les gels de silice retiendront davantage notre attention.

121. Les silices colloïdales

Si le mécanisme de la polymérisation reste encore obscur, ses manifestations sont bien connues.

En milieu légèrement alcalin, elle conduit à une dispersion stable de silice colloïdale; en milieu acide, à un gel de silice. Encore les sols eux-mêmes peuvent-ils évoluer et se transformer en gels.

Les suspensions colloïdales, constituées de particules

dont le diamètre est compris entre 10 et 10^3 Å environ, ne sont stables qu'en milieu alcalin, où les particules sont chargées négativement. L'addition d'acide conduit à la formation d'un gel, car elle permet d'atteindre le point isoélectrique où les particules peuvent floculer.

La vitesse de gélification est la plus grande dans le domaine de pH compris entre 5 et 8. Elle dépend également de la concentration et de la taille des particules, c'est-à-dire de la surface totale des particules présentes par unité de volume. Selon la théorie de Verwey et Overbeek, l'énergie potentielle de répulsion d'une particule chargée est proportionnelle à son rayon. Ce sont donc les sols formés de petites particules qui sont les moins stables.

En faisant percoler à chaud des solutions de silicate de sodium sur des résines échangeuses acides, il est possible de produire de grosses particules de silice de taille remarquablement uniforme. Bechtold et Snyder (1951) ont ainsi pu obtenir des sols, dont les particules de silice ont un diamètre supérieur à 1000 Å, et qui contiennent jusqu'à 30% SiO_2.

Carman (1940) propose une image intéressante de la structure des silices colloïdales. Il considère un grain de silice constitué de tétraèdres SiO_4. A la surface, la tétracoordinence du silicium n'est pas satisfaite et chaque atome tendra à compléter son tétraèdre par chimisorption. En suspension, ceci est réalisé par la fixation de groupes-OH à la surface de la silice; la liaison O-H étant plus faible que la liaison Si-O, l'hydrogène peut être légèrement ionisé, conférant à la structure un caractère faiblement acide. Carman admet que l'hydratation des silices colloïdales est limitée à leur surface; cette surface étant grande, l'hydratation est appréciable et on peut parler de " silice colloïdale hydratée ".

La surface n'est guère chargée en milieu neutre, les ions antagonistes étant des H^+, fortement liés sous forme de groupes-OH. Mais en milieu alcalin, les H^+ sont remplacés par des Na^+ qui ne peuvent entrer dans l'environnement électronique des atomes d'oxygène. En conséquence, le sol se charge négativement, les Na^+ for-

mant une couche d'ions antagonistes; il en résulte une certaine stabilisation.

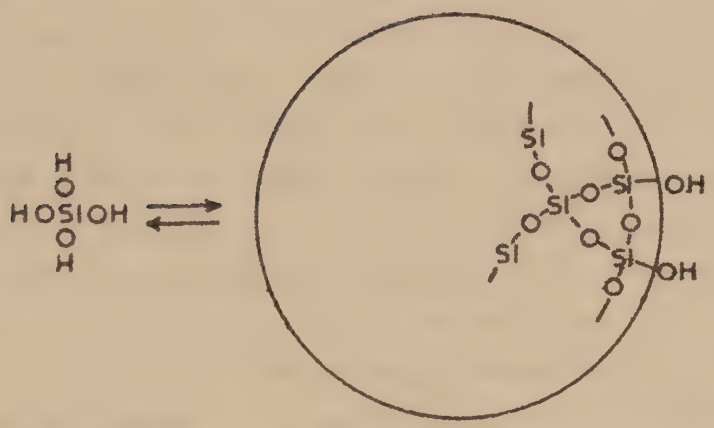


Fig. I-1 : Polymérisation de l'acide monosilicique.

Carman a considéré les particules comme étant des sphères compactes de silice; mais d'autres types de particules peuvent exister, à base de chaînes linéaires ou branchées ou de cycles de tétraèdres. Par exemple, Radczewski et Richter (1941) ont observé au microscope électronique des particules colloïdales spongieuses, formées d'un agrégat de particules plus petites dont le diamètre est d'environ 1/100 du diamètre total.

Ces mêmes auteurs, par diffraction des rayons X et diffraction électronique, concluent que les silices colloïdales sont amorphes

122. Les gels de silice

Les gels de silice sont très rares dans la nature; mises à part quelques traces dans les dépôts d'opale, on ne connaît guère que le tabashir, produit gélatineux contenu dans les tiges de bambou (Rakusin, 1926).

En 1746, Pott fut le premier à signaler l'obtention d'un gel synthétique.

Carman considère que le passage d'une suspension colloïdale à un gel est dû à la formation de pontages intermicellaires. Ces pontages, identiques aux liaisons chimiques ≡Si-O-Si≡ existant dans les micelles, sont peu nombreux et suffisent juste à lier deux particules adjacentes et à les fixer l'une par rapport à l'autre. On arrive ainsi à une structure ouverte mais continue, très poreuse et relativement rigide, qui occupe tout l'espace. Le gel obtenu est hétérogène, n'ayant pas le même degré d'évolution en tous ses points. Les gels de silice peuvent avoir des teneurs en eau très variables, allant d'une silice pratiquement anhydre à des masses gélatineuses contenant cent parties d'eau pour une de silice.

A la surface, tapissée de groupements ≡Si-OH, de l'eau est adsorbée physiquement; la majeure partie de cette eau est éliminée par chauffage à l'air à 150-200°C; seule, reste fixée l'eau chimiquement liée.

Krejci et Ott (1931), en examinant aux rayons X un gel fraîchement préparé à température ordinaire, concluent qu'il est formé de minuscules cristallites de cristobalite, car le diagramme Debye-Scherrer présente un anneau diffus à la place de la raie la plus intense de la cristobalite. Mais leur hypothèse paraît assez artificielle; en effet, Warren (1937) calcule que l'élargissement de la raie correspondrait à des particules d'un diamètre moyen de 7,7 Å, alors que l'arête de la maille élémentaire de cristobalite est déjà de 7,0 Å.

Par diffusion des rayons X aux petits angles, Elkins, Shull et Roess (1945) trouvent une taille moyenne de particules de 30 à 60 Å; cette valeur est en accord avec celles fournies par les mesures des surfaces spécifiques. Le diamètre des pores, déterminé par des mesures d'adsorption, est du même ordre de grandeur.

Par évaporation de la phase liquide d'un gel, on obtient un xérogel. Le problème technologique est d'obtenir des gels qui ne rétrécissent et ne craquèlent pas au séchage. Industriellement, on mélange une solution concentrée de silicate de sodium (Si/Na = 3,3)

avec un excès d'acide chlorhydrique et on sèche lentement le gel formé. Une autre solution consiste à faire gélifier des sols.

Suivant le mode opératoire, l'aspect des xérogels peut être très variable. Leur consistance peut aller d'une poudre impalpable à des masses dures et granuleuses. La taille des particules conditionne la densité apparente et la surface spécifique qui se situe ordinairement entre 100 et 1000 m^2/g. Le volume et le diamètre des pores varient également dans une large mesure.

Mais un point commun à tous les gels de silice est leur caractère amorphe, leur spectre de diffraction des rayons X ne présentant qu'un anneau diffus.

13. LES SILICES HYDRATEES DEFINIES

131. Les essais de Tschermak

Il est tentant d'essayer d'isoler dans les gels de silice des produits de composition définie; mais ceci suppose qu'on puisse distinguer l'eau adsorbée de l'eau chimiquement liée.

On utilise de préférence la déshydratation isotherme.

De cette manière, Tschermak, en 1906, pense avoir isolé des acides siliciques définis qu'il formule comme tels et non comme des hydrates.

Tschermak attaquait des silicates naturels par de l'acide chlorhydrique de concentration variable pour en extraire les cations. Généralement, le traitement durait quelques jours, mais pour des minéraux particulièrement résistants comme l'albite, la digestion complète a nécessité plusieurs mois, en opérant à chaud. Les gels lavés et décantés plusieurs fois pour éliminer les traces d'acide chlorhydrique étaient conservés " dans une pièce fraîche dont la température était relativement constante. Ils étaient pesés jour après jour à la même heure jusqu'à constance de poids ".

Il considère l'allure de la courbe de déshydratation. Une espèce chimique humide, dont la composition ne change pas au cours

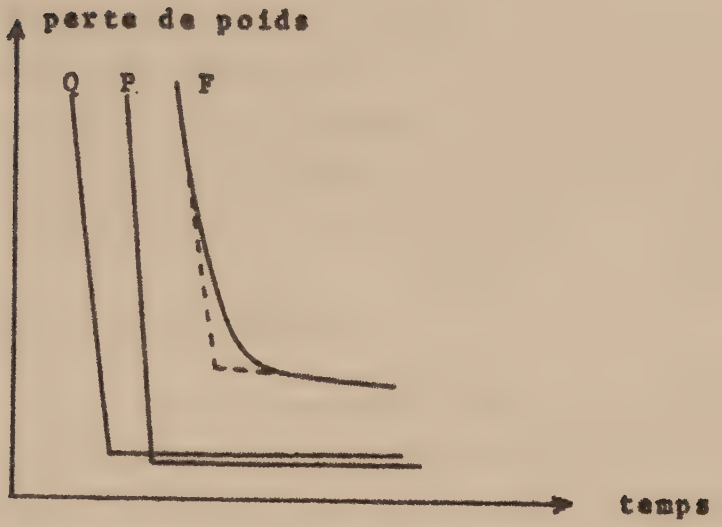
de la déshydratation, conduit à une courbe présentant un point anguleux; c'est le cas du quartz (Q) et de la prehnite (P) mouillés (Fig. I-2).

Par contre, pour un produit de composition variable (par exemple un hydroxyde de fer (F) obtenu en précipitant $FeCl_3$ par de l'ammoniaque), le point anguleux est moins nettement défini mais peut être reconstitué par l'intersection des deux branches de la courbe.

La première branche, dont la pente est forte, correspond au départ d'eau adsorbée qui s'évapore rapidement; la deuxième branche au départ d'eau chimiquement liée dont l'évaporation est lente. Leur intersection constitue un point " remarquable " où la vitesse de déshydratation diminue et qui correspond à la composition $Fe(OH)_3$. Les courbes de déshydratation des gels de silice obtenus par Tschermak présentent également de tels points; il détermine la composition des produits correspondant à ces points et les résultats obtenus l'amènent à croire avoir isolé toute une série d'acides siliciques définis qui figurent dans le tableau ci-dessous.

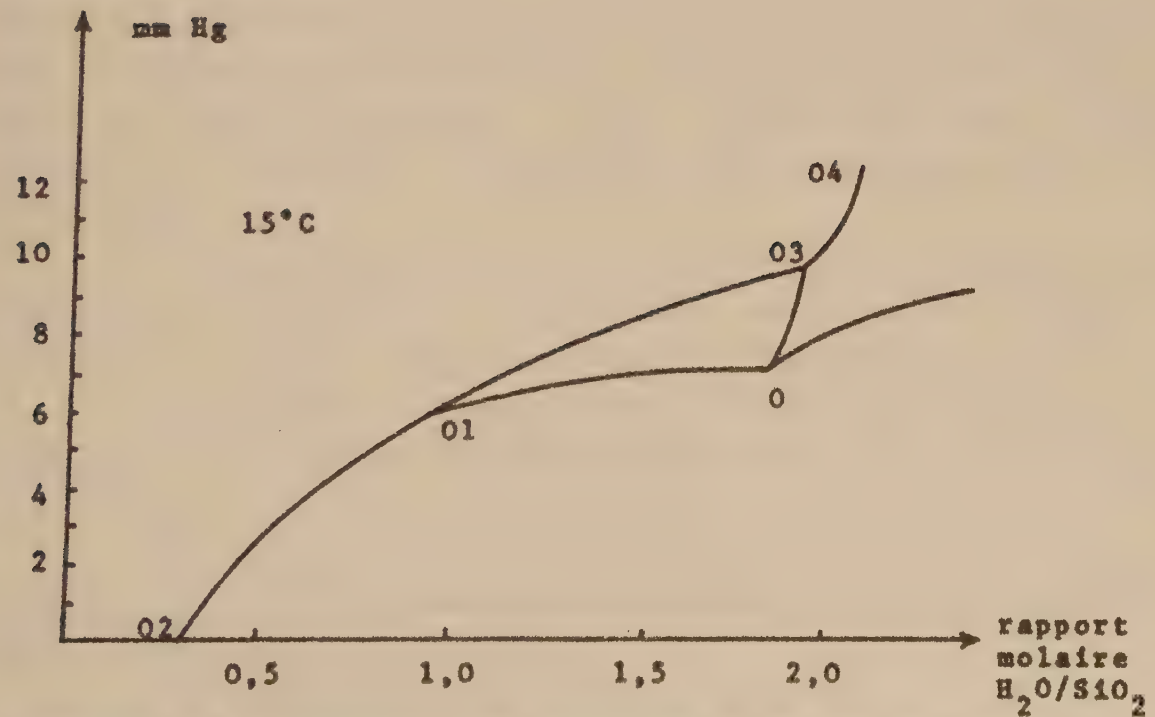
Minéral attaqué		Acides obtenus	% d'eau
Natrolite	$Na_2H_4\ Al_2\ Si_3\ O_{12}$		
Dioptase	$Cu\ H_2\ SiO_4$	orthosilicique $Si(OH)_4$	37,37
Calamine	$Zn_2\ H_2\ SiO_5$		
Anorthite	$Ca\ Al_2\ Si_2\ O_8$	métasilicique $H_2\ SiO_3$	22,98
Leucite	$K\ Al\ Si_2\ O_6$	leucitique $H_4\ Si_2\ O_6$	22,98
Grossulaire	$Ca_3\ Al_2\ Si_3\ O_{12}$		
Epidote	$Ca_2H\ Al_3\ Si_3\ O_{13}$	grenatique $H_4\ Si_3\ O_8$	16,95
Prehnite	$Ca_2\ H_2\ Al_2\ Si_3\ O_{12}$		
Albite	$Na\ Al\ Si_3\ O_8$	albitique $H_2\ Si_3\ O_7$	9,04

Matrolite	
Diorture	
Cidrolin	
[illegible]	
[illegible]	
[illegible]	
[illegible]	
Poolin	
Albin	



Courbe de deshydratation isotherme d'un gel d'après TSCHERMAK

Figure I - 2



Courbes de deshydratation isotherme d'un gel silicique d'après VAN BEMMELEN

Figure I - 3

Les acides métasilicique et leucitique ont la même composit'on; mais le premier est gélatineux et le second pulvérulent; de plus, ce dernier se colore moins fortement par adsorption de bleu de méthylène, ce qui a incité Tschermak à lui attribuer une formule dimère en accord avec celle de la leucite.

132. La théorie colloïdale

Tschermak avait utilisé un mode opératoire peu précis (concentration de l'acide, durée et température de réaction variables, pression de vapeur inconnue) qui ne pouvait manquer de lui attirer des critiques. La controverse qui naquit immédiatement après la publication de ses résultats dure encore aujourd'hui.

Le principe même de ses interprétations est attaqué par Van Bemmelen (1908) qui fait remarquer que la diminution de la vitesse de déshydratation ne peut être tenue pour un critère de caractérisation d'un corps pur. Les conditions opératoires de Tschermak ne lui permettent pas d'atteindre l'équilibre; la déshydratation doit être effectuée dans une enceinte où règne une tension de vapeur qui reste fixe jusqu'à ce que l'échantillon soit à poids constant. Ce processus est répété avec des tensions de vapeur décroissantes.

Les gels étudiés par Van Bemmelen sont préparés par neutralisation de solutions de silicate de sodium par de l'acide chlorhydrique; leurs teneurs en silice s'échelonnent entre 1 et 7%.

Après lavage soigneux, les gels sont successivement mis en équilibre à 15°C avec des solutions sulfuriques de concentration croissante.

On porte en abscisse la composition molaire du gel en équilibre avec la solution sulfurique dont la tension de vapeur figure en ordonnée (Fig. I-3).

La courbe présente un point singulier O où la vitesse de déshydratation devient très faible.

Les teneurs en eau correspondantes varient entre 31,0 et

35,7%. A partir de O, la pente de la courbe reste faible jusqu'en O_1, où elle s'accentue rapidement.

Van Bemmelen constate que le point O correspond à un changement physique dans le gel. Auparavant, sa déshydratation s'accompagnait d'une contraction; à partir de O, son volume ne varie plus et il devient de plus en plus poreux jusqu'en O_1. En même temps, son opacité passe par un maximum, puis il redevient limpide en O_1.

La position du point O dépend de plusieurs paramètres :

- la teneur en silice du gel : le point O se déplace vers la gauche et le bas si le gel est préparé à partir de solutions de silicates diluées,
- son âge : il apparaît plus tôt si le gel a vieilli,
- la vitesse de déshydratation avant le point O.

Ces facteurs influent sur la taille des pores qui apparaissent à partir de O et qui sont d'autant plus grands que le point singulier apparaît plus tard.

Par ailleurs, des cycles de réhydratation-déshydratation suivent certes tous le même tracé (O_2 O_1 O_3 O_4 O O_1 O_2) mais font apparaître par rapport à la première déshydratation une hystérèse qui rend évidente l'influence de l'histoire du gel.

En conclusion, Van Bemmelen relie l'apparition de points singuliers observés sur les courbes de déshydratation aux propriétés physiques du gel, en particulier sa porosité, et non pas à ses propriétés chimiques, c'est-à-dire à l'existence d'un hydrate défini.

Zsigmondy (1911) apporte une explication à la relation entre la texture des gels et l'existence de ces points singuliers. Pour lui, la déshydratation est régie par les lois de la capillarité. Or, la tension de vapeur p_B régnant au-dessus de la surface d'un ménisque concave de courbure moyenne $\frac{1}{2}\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)$, présente par rapport à la tension de vapeur saturante p_o au-dessus d'une surface plane, une diminution exprimée par :

$$p_B - p_o = \frac{\rho_B}{\rho_B - \rho_A} T_{AB} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)$$

$$\frac{B}{\quad}$$

T_{AB} étant la tension superficielle du liquide, ρ_A et ρ_B les densités du liquide et de la vapeur.

Il admet qu'au point O, la tension de vapeur au-dessus du gel est commandée par la courbure des ménisques de l'eau qui remplit les pores capillaires de la surface du gel. La portion de courbe OO_1, qui s'écarte peu de l'horizontale, s'explique par le fait que la courbure des ménisques à l'intérieur du gel n'est que légèrement différente de celle des ménisques de la surface. Au point O_1, les capillaires sont pratiquement vides et, à partir de ce point, on assiste au départ de l'eau d'adsorption.

Il est à remarquer que l'abaissement de pression observé (environ 6 mm) correspond à des capillaires d'un diamètre moyen de 50 Å.

Zsigmondy et ses collaborateurs, Bachmann et Stevenson, (1912) croient d'autant moins à l'existence d'hydrates siliciques définis qu'il leur a été possible de remplacer l'eau des gels par d'autres liquides (alcool, benzène, solvants chlorés) et que les courbes de séchage isotherme présentent les mêmes particularités que celles observées pour les gels aqueux.

En 1912, les tenants de la nature colloïdale des silices hydratées semblaient donc avoir fait le tour de la question. Leurs conclusions sont encore étayées par Pascal (1922) qui, en mesurant la susceptibilité magnétique de gels de silice trouve qu'ils se comportent comme " un mélange pur d'eau et d'un constituant anhydre ayant sensiblement les mêmes propriétés magnétiques que le quartz, c'est-à-dire des liaisons du type Si-O-Si, avec une proportion pondérale très faible de groupes-OH, qui seraient révélés par une baisse notable du diamagnétisme s'il y en avait une proportion suffisante ".

133. Nouvelles tentatives

De nouveaux essais furent entrepris vers 1930, toujours sur la base de déshydratation isotherme des gels. Thiessen et Koerner (1929, 1930, 1931) hydrolysent $Si(OC_2H_5)_4$ (2 parties) à

18-20°C par un grand excès d'eau (100 parties). La présence de faibles quantités d'alcool (1 partie) ralentit considérablement l'hydrolyse donnant ainsi naissance à de grosses particules.

De cette manière, les auteurs pensent éviter que la faible dimension des pores ne commande le phénomène de déshydratation. A la différence de leurs prédécesseurs, ils utilisent des enceintes évacuables où ils déterminent la tension de vapeur régnant au-dessus d'un gel de teneur en eau donnée.

A 11°C, ils obtiennent une courbe p-x (Fig. I-4) dont les paliers correspondent aux compositions SiO_2, 2,5 H_2O; SiO_2, 2 H_2O; SiO_2, 1,5 H_2O; SiO_2, H_2O; SiO_2, 0,5 H_2O.

Les deux premiers composés appellent une remarque. La formule brute SiO_2, 2 H_2O ne peut correspondre qu'à l'acide monosilicique, $Si(OH)_4$, le plus hydraté de tous les acides siliciques pouvant exister; la teneur en eau des acides polymères est nécessairement plus faible car on peut les obtenir, au moins formellement, par condensation du monoacide avec l'élimination d'eau.

Il en résulte que, dans le polymère solide formulé SiO_2, 2 H_2O par Thiessen et Koerner, une partie au moins de l'eau se trouve sous forme d'eau d'hydratation et non de groupes hydroxydes. A fortiori, il en est de même pour SiO_2, 2,5 H_2O.

D'autre part, ils mettent le gel en présence d'un excès de $CaCl_2$ et tracent l'isobare t-x (Fig. I-5 et 5') qui représente l'évolution du gel au cours d'un chauffage; elle se caractérise par la présence de points singuliers qui correspondent, eux aussi, aux compositions précédentes.

Après avoir isolé les différents hydrates, ils établissent, par mesure manométrique, les courbes donnant leur tension de vapeur en fonction de la température (Fig. I-6).

La loi $\log P_s = -\frac{A}{T} + B$, valable pour l'eau, s'applique également ici.

Pour une valeur donnée de P_s, la pente des courbes $P_s = f(T)$ décroît avec la teneur en eau de l'hydrate. L'intégration de l'équation de Clapeyron permet d'accéder à la chaleur de

Les hydrates siliciques définis selon THIESSEN et KOERNER

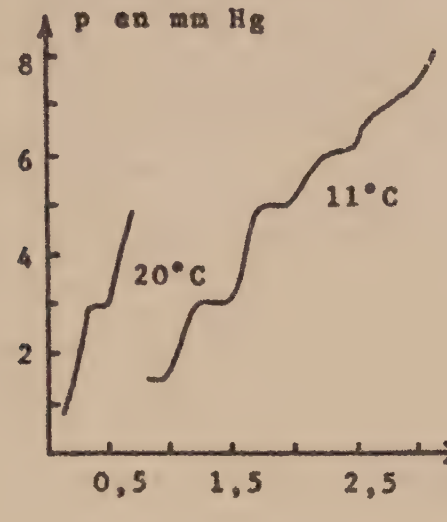


Figure I-4

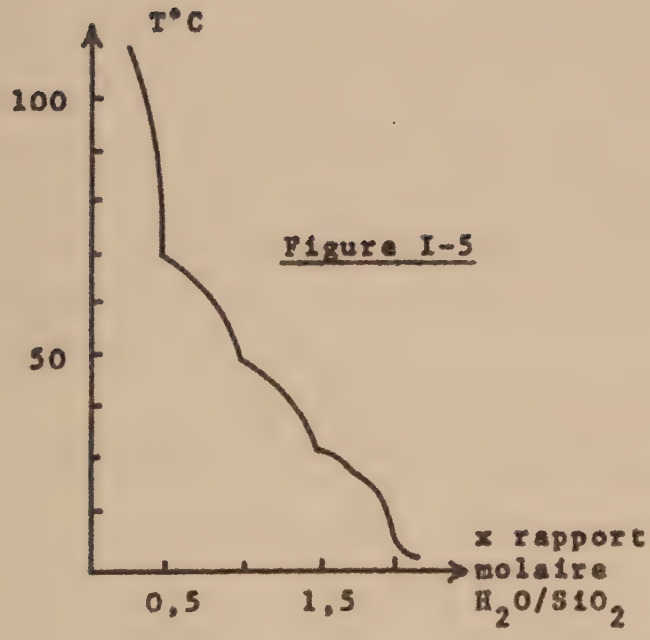


Figure I-5

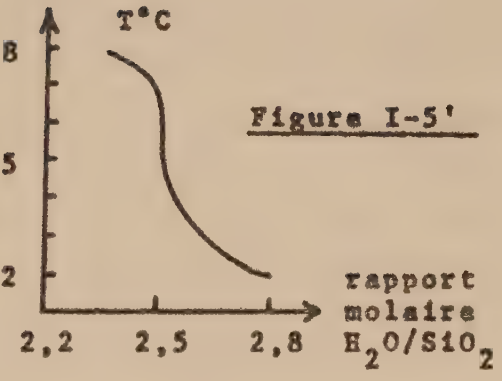


Figure I-5'

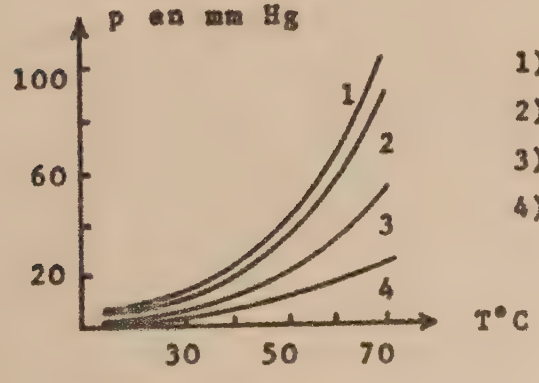


Figure I-6

1) SiO_2, 2 H_2O
2) SiO_2, 1,5 H_2O
3) SiO_2, H_2O
4) SiO_2, 0,5 H_2O

liaison de l'eau d'après la relation

$$\overline{I} = 2{,}303\ R\ \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1}\ \log\ \frac{P_{K2}\ P_{W1}}{P_{K1}\ P_{W2}}$$

$\overline{I}$ chaleur **moyenne** de liaison entre T_1 et T_2

P_{K1} et P_{K2} pression de dissociation de l'hydrate aux températures T_1 et T_2

P_{W1} et P_{W2} tension de vapeur saturante de l'eau à T_1 et T_2

R constante des gaz parfaits.

Les mesures, effectuées entre 318°K (45°C) et 323°K (50°C) fournissent des valeurs de l'énergie comprises entre 1,2 et 1,5 Kcal/mole. Ces valeurs très faibles, inférieures à celles déterminées pour la plupart des hydrates, expliqueraient la faible stabilité des hydrates siliciques.

La solubilité de ces hydrates, déterminée par Spychalski (1938) augmente quand leur teneur en eau décroît et celle du moins hydraté, 2 SiO_2, H_2O, est voisine de celle d'une silice amorphe anhydre.

D'autres auteurs signalent avoir préparé des hydrates définis par des voies très diverses.

Nous citerons, pour mémoire, Lenher (1921) qui, sous l'effet d'une pression de l'ordre de 20 tonnes/cm^2 transforme le gel obtenu par hydrolyse de $SiCl_4$ en une masse dure et opaque, contenant 12,5% d'eau, donc sensiblement de composition 2 SiO_2, H_2O.

En raison de l'instabilité des hydrates siliciques à température ordinaire, Simon et Rath (1931) opèrent entre - 25°C et - 20°C. Le produit résultant de l'action de gaz chlorhydrique sur Na_2SiO_3, 4 H_2O pendant 6 jours est séché à l'alcool et à l'éther absolus. Son isotherme de déshydratation à -15°C fait apparaître l'existence de trois hydrates définis à 2, 1,5 et 1 H_2O respectivement.

En faisant agir HCl dans l'éther, ils obtiennent un hydrate répondant à la formule 2 SiO_2, H_2O qui, par chauffage à 90°C, devient anhydre.

Signer et Gross (1931) passent par l'intermédiaire d'esters siliciques préparés par action de $SiCl_4$ sur le cyclohexanol, puis hydrolysés par de l'acide iodhydrique concentré.

Dans ces conditions $\left[Si(OC_6H_{11})_2O\right]_4$ fournit un produit de composition SiO_2, H_2O et $\left[Si(OC_6H_{11})O_{1,5}\right]_{10}$ un autre de formule 2 SiO_2, H_2O également obtenu par décomposition thermique de l'ester. Une étude aux rayons X montre que ces deux substances sont amorphes.

Dès 1908, Lottermoser avait signalé que la réfrigération d'un sel de Graham par un mélange glace + NaCl provoquait l'apparition de petites paillettes brillantes dont la teneur en eau est de 9 à 10%, d'après Kautsky et Irnich (1958). Ils lui attribuent la formule $H_2Si_2O_5$ (théoriquement 13% d'eau) déduite de l'étude de la réaction avec le complexe cuivrique de l'hexaméthylénetetramine. Ils l'appellent silice " lépidoïde " car elle est constituée de feuillets qui ne présentent pas d'arrangement tridimensionnel, comme le prouve l'absence de spectre de diffraction des rayons X.

134. Les silices pulvérulentes

La grande majorité des tentatives reportées jusqu'ici tendent, sinon à isoler des acides siliciques, du moins à entrevoir des hydrates définis à partir de gels. Mais il est possible d'obtenir des silices pulvérulentes qui ne présentent pas de caractère colloïdal, en particulier par attaque acide de certains silicates.

En 1946, Murata énonce les conditions structurales auxquelles doit répondre un silicate pour qu'il puisse donner naissance à une silice pulvérulente. Seuls conviennent les silicates constitués de chaînes SiO_3, de doubles chaînes Si_4O_{11}, de feuillets Si_2O_5 ou ayant un squelette tridimensionnel contenant moins de 2 Al pour 3 Si. Dans ce cas, le lessivage dégage une trame continue

de silice qui ne se désagrège pas en milieu acide. Sinon, le silicate est digéré, dispersé sous forme d'îlots et d'unités de petite taille qui conduisent à la formation d'un gel.

Nous avons déjà mentionné les travaux de Tschermak. Peu de temps après lui, Theile (1914) constate l'impossibilité d'obtenir des acides définis par la digestion de zéolites en milieu acide.

En 1924, Rinne indique que les silices hydratées obtenues par lessivage acide de micas et de zéolites sont amorphes. Successivement, Wyart (1933) partant d'heulandite, Mehmel (1937) de biotite, Bailey (1941) d'apophyllite, apportent une confirmation à ses dires.

Ces auteurs n'observent pas d'indice de cristallisation par analyse radiocristallographique et aucun n'attribue à la silice hydratée obtenue une formule définie.

Seul Pabst (1943), en traitant à température ordinaire un phyllosilicate, la gillespite 8 SiO_2, 2 FeO, 2 BaO par HCl 5 N isole une silice hydratée qu'il formule 8 SiO_2, 2 H_2O, 2 H_2O, H_2O et qui ne diffracte pas les rayons X dans les conditions normales; néanmoins, après une longue exposition, en présence d'un écran intensifiant, quelques taches apparaissent sur un cliché de Laue, indice d'un début de cristallisation.

135. Les silices hydratées cristallisées

Les travaux de Schwarz et de ses collaborateurs ont retenu tout particulièrement notre attention. A partir, non plus de silicates naturels ou de solutions de silicate de sodium, mais de silicates de sodium bien définis, à l'état solide et anhydre (Na_2SiO_3, $Na_2Si_2O_5$, $Na_2Si_3O_7$, $Na_4Si_3O_8$), ils essaient d'isoler les acides siliciques correspondants.

Leur mode opératoire est au point dès 1924 : 5 à 10 g de silicate finement broyé sont introduits, sous forte agitation, dans 100 cm^3 H_2SO_4 80% à 15°C (Schwarz-Menner).

Le dosage du sodium sur des prélèvements indique que la

réaction est terminée en une heure pour le métasilicate et en trois heures pour les di- et trisilicates. Le résidu pulvérulent, soigneusement lavé, est séché grossièrement entre deux papiers-filtres.

Après lavage à l'acétone, les silices obtenues ont des teneurs en eau voisines des teneurs théoriques (26,06% pour H_2SiO_3; 13,03% pour $H_2Si_2O_5$; 9,08% pour $H_2Si_3O_7$).

A l'air, l'acide métasilicique n'est pas stable et perd rapidement de l'eau.

La déshydratation isotherme à 20°C, sur H_2SO_4 concentré ou P_4O_{10}, met ce manque de stabilité en évidence, car elle ne prend fin que pour une teneur en eau voisine de celle de l'acide disilicique, qui est stable dans ces conditions, de même que l'acide trisilicique, (Fig. 1-7 et 8).

C'est seulement vers 0°C que l'acide métasilicique acquiert une certaine stabilité; en 1927, Schwarz et Richter constatent qu'il est amorphe. Par contre, leur acide disilicique est cristallisé et présente un spectre Debye-Scherrer caractéristique; mais la cristallinité disparaît par chauffage à 150°C.

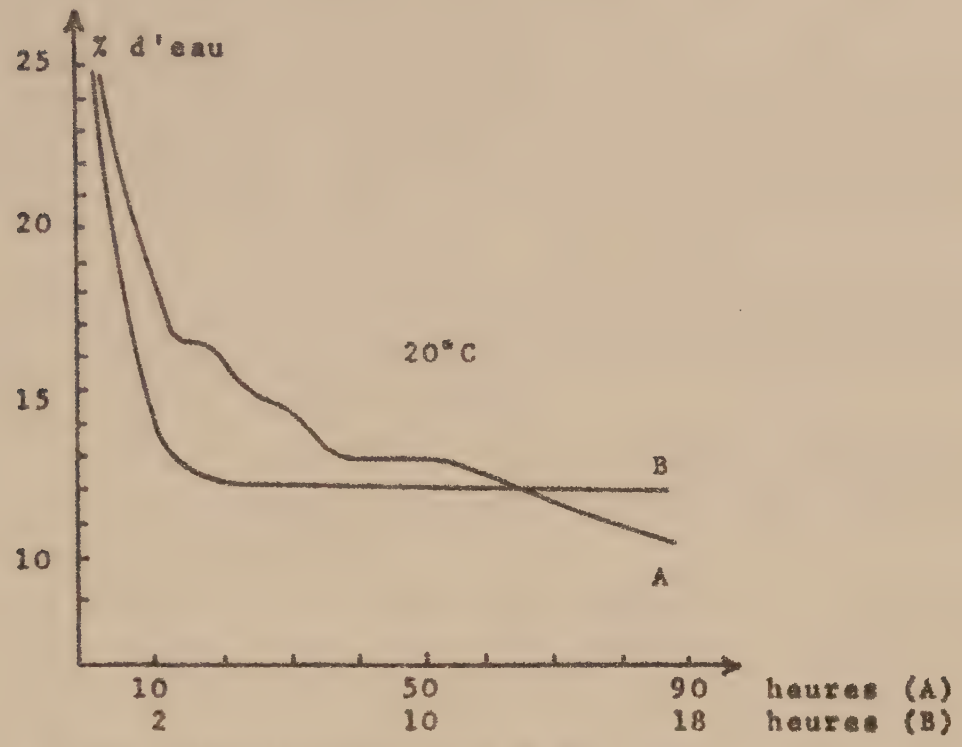
Signalons encore que Schwarz et ses collaborateurs croient à l'existence de plusieurs autres hydrates définis mis en évidence intermédiairement sur des courbes de déshydratation isotherme. Certains de ces hydrates ont également été entrevus, à côté d'autres, dans le gel obtenu par hydrolyse de SiS_2 (Schwarz 1954). Mais nous ne nous arrêterons pas à ces produits qui sont tous amorphes.

Il faut attendre près de trente ans pour connaître de nouvelles données relatives à $H_2Si_2O_5$ (Schwarz-Hennicke 1956).

Sur la courbe d'analyse thermique différentielle de l'acide fraîchement préparé, donc de teneur en eau supérieure à la valeur théorique, apparaissent deux pics endothermiques, vers 120°C-140°C correspondant à l'eau de sorption et, vers 190°C-220°C correspondant à la décomposition du produit. Mais pour un acide à 13% d'eau, le premier pic est fortement atténué.

Le spectre d'absorption infra-rouge présente une bande vers 3 μ, caractéristique des groupements-OH, mais pas de bande à

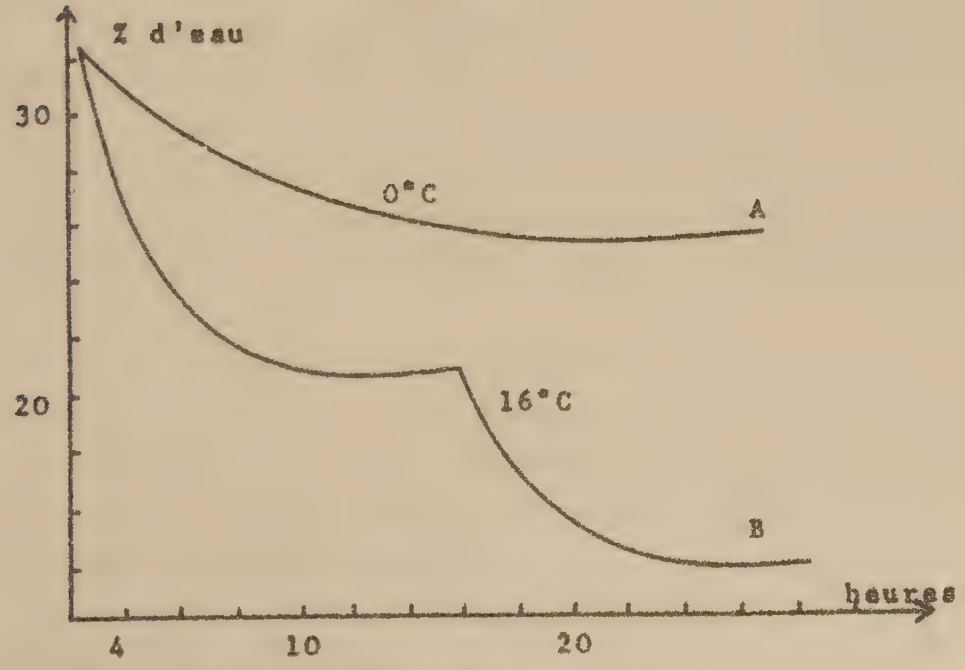
Isothermes de deshydratation des acides métasilicique et disilicique d'après Schwarz - Richter



A Acide métasilicique sur H_2SO_4 conc.

B Acide disilicique sur P_4O_{10}

Figure I - 7



A Acide métasilicique sur H_2SO_4 50 %

B Acide métasilicique sur H_2SO_4 50 % puis P_4O_{10}

Figure I -8

6,1 μ qui correspondrait à de l'eau libre.

La variation de la constante diélectrique avec la température, selon une méthode décrite par Glemser (1931) prouve également que l'eau est chimiquement liée et non adsorbée.

Une étude radiocristallographique détaillée de l'acide disilicique, préparée à partir de α-$Na_2Si_2O_5$ selon Schwarz, a été publiée par Wodtke et Liebau en 1965.

L'attaque d'autres silicates phylliteux ($Li_2Si_2O_5$, β$Na_2Si_2O_5$, $K_2Si_2O_5$, $BaSi_2O_5$) a permis d'obtenir des acides de même formule brute, mais amorphes.

Les anneaux du spectre Debye-Scherrer de $H_2Si_2O_5$ sont diffus; c'est pourquoi les auteurs ont préféré à l'attaque sulfurique, très brutale, un traitement ménagé par des solutions méthanoliques diluées d'acide acétique, de phénol ou d'eau. La réaction devient alors très lente et l'élimination totale du sodium peut exiger 18 mois, mais la forme extérieure, en aiguilles, de α-$NaSi_2O_5$ est conservée.

L'étude a été faite sur des monocristaux car le produit est instable et s'amorphise au broyage. Cette amorphisation est également sensible si on abandonne longtemps la substance à température ordinaire; c'est pourquoi elle est conservée à 0°C.

Des clichés de cristal tournant et de Weissenberg autour de l'axe d'allongement, le seul qui soit assez développé pour réaliser des enregistrements, ont permis la mise en évidence de trois phases :

- $H_2Si_2O_5$ I obtenu 3 fois seulement : 2 fois par traitement d'α-$Na_2Si_2O_5$ par H_2SO_4 80% et lavage à l'eau glacée, et 1 fois en mélange avec $H_2Si_2O_5$ II et la " phase A " par action pendant 20 jours d'une solution méthanolique de phénol, puis pendant 36 jours d'une solution d'acide acétique,

- $H_2Si_2O_5$ II, stade final de l'action du phénol ou d'acide acétique dans le méthanol,

- si cette action est interrompue trop tôt, on obtient la " phase A " qui contient encore du sodium.

Plusieurs centaines de clichés ont été nécessaires, car les paramètres cristallins des trois produits sont voisins et on les obtient presque toujours en mélange.

Mais il s'en faut que les résultats de Schwarz aient convaincu tout le monde et la plus récente édition du Traité de Chimie Minérale de Pascal met encore en doute l'existence d'acides siliciques définis.

Pourtant, un autre acide silicique cristallisé a été obtenu par Iler en 1964 par traitement acide d'un silicate de sodium de formule 8 SiO_2, Na_2O, n H_2O synthétisé par Mc. Culloch.

Très récemment, dans le lit du lac Magadi, au Kenya, Eugster (1967) a trouvé deux nouveaux silicates de sodium hydratés, la magadiite $Na\ Si_7O_{13}\ (OH)_3$, 3 H_2O et la kenyaite $Na\ Si_{11}\ O_{20,5}\ (OH)_4$, 3 H_2O. Ces silicates phylliteux, soumis à température ordinaire, à l'action d'acides dilués, donnent naissance à un hydrate silicique cristallisé, de formule 6 SiO_2, H_2O ou $H_2\ Si_6O_{13}$.

Il semble bien que l'existence de tels composés ne puisse plus être niée et si la théorie colloïdale a été d'un emploi fructueux pour expliquer les propriétés des gels de silice, il faut se garder d'étendre aveuglément les mêmes conclusions aux silices hydratées qui ont gardé la " mémoire " des silicates qui leur ont donné naissance.

CHAPITRE II : L'HYDROGENODISILICATE DE POTASSIUM

21. ETUDE PARTIELLE DU DIAGRAMME K_2O, Al_2O_3, SiO_2, H_2O

Dans le but de synthétiser des tectosilicates potassiques contenant des anions étrangers, une étude partielle du système K_2O, Al_2O_3, SiO_2, H_2O a été entreprise par voie hydrothermale, d'une part en absence, d'autre part en présence de divers sels de potassium.

Les essais ont été effectués à l'autoclave à des températures comprises entre 250°C et 350°C, sous la pression de vapeur d'eau correspondante.

Détails expérimentaux :

211. Produits de départ

- Silice amorphe " Merck " SiO_2, x H_2O SiO_2 = 88,5%
  H_2O = 10,5%
  résidu HF 1%
- Alumine hydratée " Merck " mélange d'hydrargillite et de bayerite correspondant à la formule $Al(OH)_3$
- Potasse " Prolabo R P " à 85% KOH
- KCl, K_2SO_4, K_2CO_3

212. Mode opératoire

Les essais sont réalisés dans des tubes en cuivre d'une contenance de 15 cm^3 fermés hermétiquement par un bouchon en cuivre. Chaque tube contient 0,194 g $Al(OH)_3$, soit 1/400 mole et 4 g d'eau soit 0,222 mole. Les rapports SiO_2/Al_2O_3 et K_2O/SiO_2 ont été choisis comme variables et les quantités de silice amorphe et de potasse

introduites sont fonctions des valeurs choisies pour ces variables.

Pour les synthèses en présence d'anions étrangers, on ajoute en plus l'un des sels cités ci-dessus.

Les tubes sont disposés dans un autoclave Prolabo sans agitation d'une capacité de 3 litres, rempli au cinquième de son volume avec de l'eau.

La température est stabilisée à $\pm$ 5°C à l'aide d'un régulateur de température.

Après réaction, le mélange refroidi est filtré, lavé à l'eau distillée jusqu'à pH 7-9 et séché à 40°C.

Les solides séchés ont été étudiés par diffraction des rayons X (méthode des poudres) en utilisant le rayonnement Kα du cuivre. Nous avons employé soit une chambre à focalisation type Guinier associée à un monochromateur, soit un diffractomètre Philips.

La plupart des phases ont pu être identifiées à l'aide du fichier ASTM.

Les estimations quantitatives de ces différentes phases dans les mélanges résultent de l'évaluation des intensités des raies ou des hauteurs des pics de diffraction. Ces estimations sont, évidemment, très approximatives.

213. Discussion des résultats

Au cours d'une première série d'essais, la température a été fixée à 275°C et la durée de chauffage à 15 jours.

Nous avons fait varier les rapports molaires K_2O/SiO_2 entre 2 et 10, de façon à décrire une large portion du diagramme.

En première approximation, l'influence du rapport K_2O/SiO_2 est prépondérante et c'est en fonction de ce dernier que les résultats seront discutés.

- $K_2O/SiO_2 \leq 0,5$

La boehmite α-AlOOH et la kaliophilite $KAlSiO_4$ accompa-

gnent l'orthose $KAlSi_3O_8$ dans l'intervalle $2<SiO_2/Al_2O_3<4$. A partir de la valeur 4 de ce rapport, la boehmite disparaît, suivie par la kaliophilite. L'orthose est obtenue pure pour $SiO_2/Al_2O_3 = 10$.

- $0,5<K_2O/SiO_2<1,5$

L'orthose se forme en même temps que la kalsilite $KAlSiO_4$ si $SiO_2/Al_2O_3 \leq 6$. Pour des valeurs supérieures, l'orthose apparaît seule.

- $K_2O/SiO_2 \geq 1,5$

On obtient uniquement la kalsilite, quelle que soit la valeur du rapport SiO_2/Al_2O_3.

On constate que l'orthose, feldspath potassique, cristallise d'autant mieux que les mélanges de départ contiennent beaucoup de silice et peu de potasse. Inversement, l'augmentation de la basicité des mélanges favorise l'apparition de deux feldspathoïdes : la kalsilite et la kaliophilite.

En travaillant à température plus élevée, on obtient les mêmes produits. On remarque simplement que le domaine de formation de la kalsilite s'élargit. Ainsi, à 350°C, la kalsilite pure cristallise à partir de mélanges dont la composition correspond aux rapports $K_2O/SiO_2 = 0,5$ et $SiO_2/Al_2O_3 \leq 8$.

Ces mêmes essais ont été effectués en présence des sels de potassium déjà cités; dans tous les cas, le rapport $\left[\text{anion}\right]/\left[OH^-\right]$ était fixé égal à 1. L'introduction de ces anions n'a apporté aucun changement dans la nature des phases synthétisées.

Les tectosilicates obtenus sont toujours à structure fermée, ne contenant pas d'eau ni d'anions étrangers, contrairement à ce qui se passe dans le cas du sodium.

Tout au plus, peut-on signaler qu'à température plus basse (250°C), on obtient à partir de mélanges de compositions $K_2O/SiO_2 = 0,5$ et $2<SiO_2/Al_2O_3<10$ une Ψ-phillipsite, zéolite déjà signalée par Barrer.

TABLEAU II-1

PHASES CRISTALLISEES OBTENUES A PARTIR DU SYSTEME K_2O, Al_2O_3, SiO_2, H_2O à 275°C.

SiO_2/Al_2O_3	K_2O/SiO_2	Produits obtenus
2	0,25	60% orthose 40% boehmite
	0,5	30% orthose 20% boehmite 50% kaliophilite
	1,5	100% kalsilite
	2,5	100% kalsilite
	4	100% kalsilite
3	0,25	50% orthose 20% boehmite 30% kaliophilite
	0,5	30% orthose 20% boehmite 50% kaliophilite
	1,5	100% kalsilite
	2,5	100% kalsilite
	4	100% kalsilite
4	0,5	30% orthose 70% kaliophilite
	1	50% orthose 50% kalsilite
	1,5	100% kalsilite
	4	100% kalsilite
6	0,25	80% orthose 20% kaliophilite
	0,5	50% orthose 50% kaliophilite
	1	60% orthose 40% kalsilite
	1,5	100% kalsilite
	4	100% kalsilite
10	0,5	100% orthose
	1	100% orthose
	1,5	100% kalsilite

22. MICROANALYSES

221. Généralités

Dans la portion du diagramme limitée par $0,5 \leq K_2O/SiO_2 \leq 1$ et $3 \leq SiO_2/Al_2O_3 \leq 7$ (voir Fig.II-1), nous avions observé la formation de cristaux bien développés.

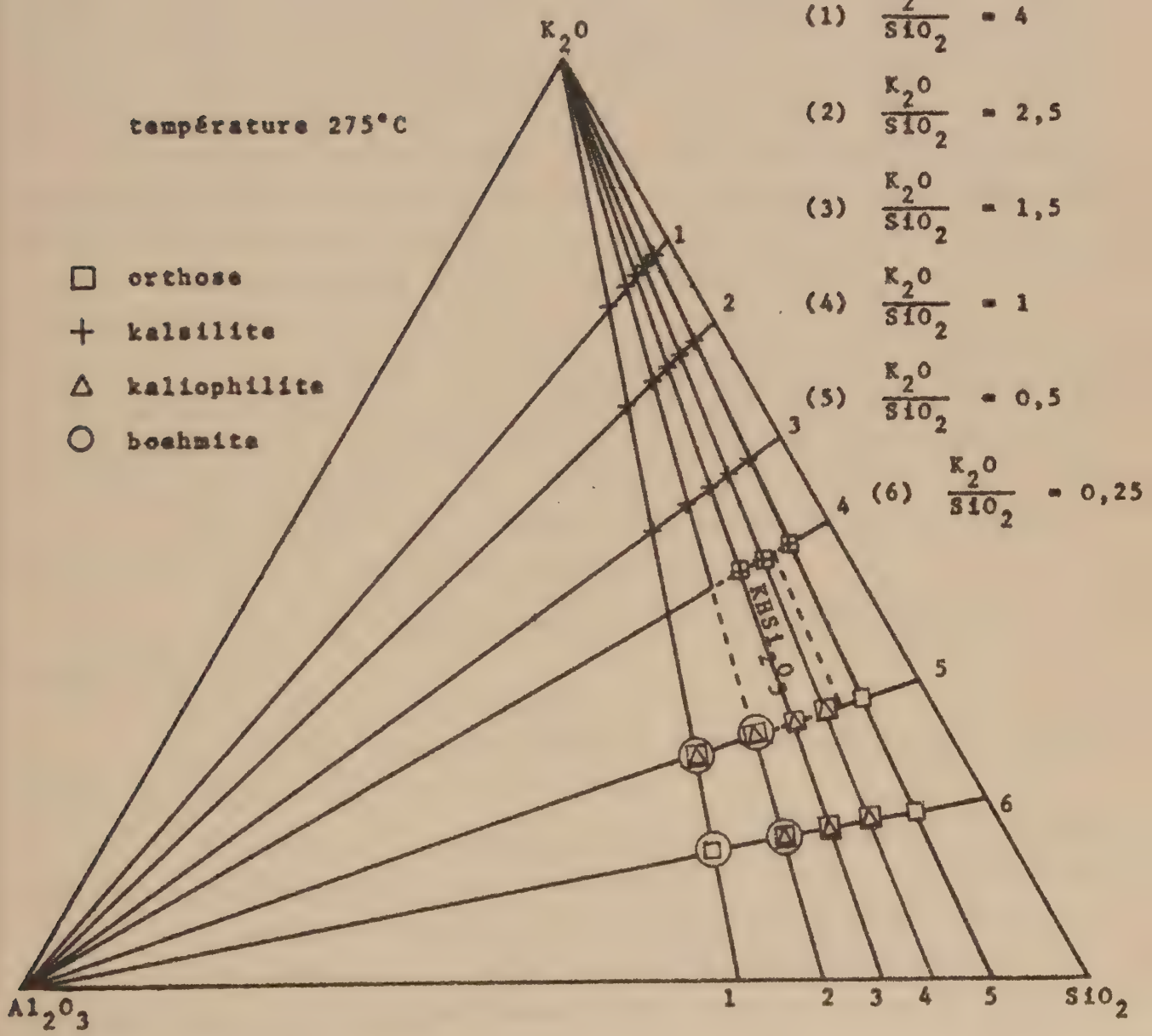
Ces cristaux incolores, transparents, de symétrie orthorhombique ont été séparés sous binoculaire du mélange de synthèse dont ils constituaient une très faible proportion. Un essai d'identification par voie radiocristallographique a échoué, le diagramme de poudre ne figurant pas, à l'époque, au fichier ASTM.

Une analyse chimique s'imposait donc, mais nous ne disposions que d'une quinzaine de milligrammes de substance; des essais préliminaires ayant mis en évidence l'absence d'aluminium, nous nous sommes attachés à mettre au point des techniques de microdosage de silice et de potassium. Cette analyse totale sur microprise nécessite :

- un dosage gravimétrique d'eau par perte à 1000°C
- une attaque acide ($HF + HClO_4$), suivie d'une reprise à HNO_3, permettant le dosage de K_2O. Aucun problème ne s'est posé, vu la sensibilité du dosage par spectrophotométrie de flamme (DU Beckmann) et la pureté des réactifs d'attaque,
- une fusion alcaline (NaOH) en vue du dosage de SiO_2 par colorimétrie du complexe jaune α-silicomolybdate $\left[Si(Mo_{12}O_{40})\right]^{4-}$ (Charlot, 1961). Le pH de la solution à colorimétrer doit être compris entre 3,3 et 3,5; sa température est fixée à 20°C. Nous utilisons un colorimètre Jobin-Yvon à une longueur d'onde d'absorption de 4200 Å.

Domaine de formation de $KHSi_2O_5$

Synthèses hydrothermales K_2O, SiO_2, Al_2O_3, H_2O constant



(1) $\frac{SiO_2}{Al_2O_3} = 2$ (2) $\frac{SiO_2}{Al_2O_3} = 3$ (3) $\frac{SiO_2}{Al_2O_3} = 4$ (4) $\frac{SiO_2}{Al_2O_3} = 6$

(5) $\frac{SiO_2}{Al_2O_3} = 10$

Figure II - 1

222. Mise au point de la fusion alcaline

La méthode a été testée sur du quartz et de la kalsilite $KAlSiO_4$ contenant 37,97% SiO_2. On opère sur 1 à 5 mg de substance en creuset de nickel de 30 x 30 mm. Les pesées sont effectuées à $\pm$ 0,003 mg sur une balance Mettler M 5. La fusion se fait à 550-600°C, pendant 5 à 10 minutes. On emploie 310 mg de soude, de façon à arriver après addition des divers réactifs au pH final de 3,3 à 3,5 dans la solution à colorimétrer.

Après refroidissement, le creuset est rempli d'eau distillée, couvert et abandonné une nuit, ce qui assure une bonne dissolution du gâteau de soude.

On reprend par 2 cm^3 d'une solution d'EDTA 0,05 M et dilue à 25 cm^3 (25,25 g à 20°C).

Il y a intérêt à préparer cette solution-mère dans un tube de polyéthylène de forme haute de manière à n'être pas gêné au cours du pipetage par les particules noires d'oxyde de nickel provenant de l'attaque du creuset par la soude.

La solution à colorimétrer est préparée dans un ballon jaugé de 25 cm^3, où on pipette dans l'ordre :

- 5 cm^3 de tampon monochloracétique ($ClCH_2COOH$ 2 M + $ClCH_2COONH_4$ 2 M),
- 10 cm^3 de solution-mère
- 5 cm^3 de réactif molybdique fraîchement préparé (35,5 g $(NH_4)_6\ Mo_7\ O_{24},\ 4\ H_2O$ par litre d'eau).

On porte au bain-marie bouillant pendant 10 minutes, puis refroidit exactement à 20°C et complète à 25 cm^3 à l'eau distillée.

La courbe d'étalonnage est construite à partir d'une solution étalon, préparée à partir de quartz, contenant 100 γ SiO_2/cm^3. Elle est linéaire jusqu'à 60 γ SiO_2/cm^3 dans la solution à colorimétrer.

Le zéro est réglé sur une solution provenant de la fusion de 310 mg de soude. Des essais effectués sur des quantités varia-

bles de la soude Prolabo RP utilisée ont montré qu'elle accuse une teneur moyenne en silice de 200 γ/g. La principale source d'erreurs du dosage provient de la dispersion importante de cette teneur. La soude est livrée en flacons de verre; elle est, certes, transvasée en flacon de polyéthylène immédiatement après ouverture du flacon d'origine et on a soin, dans la mesure du possible, de ne prélever que des pastilles situées au centre du flacon; néanmoins, on ne peut jamais être sûr que les pastilles utilisées n'ont pas été en contact avec la paroi de verre et ne se sont pas chargées de silice. Si cette teneur en silice n'est pas très gênante dans le cas d'un dosage normal, il n'en est pas de même pour le microdosage.

Substance	Masse engagée en mg	Concentration de la solution mère en γ SiO_2/cm3		Erreur en %
		Théorique	Mesurée	
Quartz	1,625	65,00	66,0	+ 1,5
Quartz	1,080	43,20	44,5	+ 3,0
Quartz	1,499	59,96	60,0	0
Quartz	1,410	56,40	55,5	- 1,6
Kalsilite	3,037	46,12	45,3	- 1,7
Kalsilite	2,600	39,49	40,5	+ 2,5
Kalsilite	4,026	61,15	61,1	- 0,1
Kalsilite	5,127	77,87	79,3	+ 1,8

Tableau II-2 : Résultats des microdosages.

On peut donc admettre que la précision du microdosage est de l'ordre de 2%, légèrement inférieure à celle du dosage classique de silice.

23. LES DEUX VARIETES DE $KHSi_2O_5$

Les résultats de nos analyses attribuent au silicate la formule brute K_2O, H_2O, 4 SiO_2 soit $KHSi_2O_5$.

$KHSi_2O_5$	% théoriques	% trouvés
K_2O	26,7	26,9
H_2O	5,1	5,2
SiO_2	68,2	67,3
Total	100,0	99,4

Tableau II-3 : Analyses de $KHSi_2O_5$

L'existence de cet hydrogénodisilicate de potassium fut signalée par Morey et Fenner dès 1914; ils l'avaient obtenu en hydrolysant par de faibles quantités d'eau, à l'autoclave des verres de composition intermédiaire entre K_2O, SiO_2 et K_2O, 5 SiO_2. Morey (1917) avait délimité son domaine de formation au cours de son étude très complète du système SiO_2-K_2SiO_3-H_2O; il signalait, en particulier, n'avoir pu l'obtenir en dessous de 360°C pour un rapport SiO_2/K_2O = 4.

Pukall, en 1916, synthétisa également ce silicate dans des conditions analogues.

En 1962, Funk et Stade ont obtenu à l'autoclave, par action du méthanol anhydre sur $K_2Si_2O_5$ à 200°C, un produit de même composition que le nôtre et dont le diagramme Debye-Scherrer est voisin (tableau II-4). Ils l'ont appelé $KHSi_2O_5$ II pour le distinguer d'un corps de composition identique, $KHSi_2O_5$ I, obtenu dans les mêmes conditions, mais en partant de K_2SiO_3, qui présente un dia-

gramme de poudre différent (tableau II-5) et qui serait, d'après eux, la substance déjà étudiée par Morey et Fenner. Nous avons donc repris le travail de Morey. De multiples essais ont été effectués en faisant varier divers paramètres :

- nature des produits engagés : verres potassiques, silicates de potassium obtenus par recristallisation des verres, mélanges de silice amorphe et de carbonate de potassium ou de potasse.

  Pour tous les essais, 10 g de produit ont été introduits dans un autoclave de 250 cm^3.
- composition des mélanges : $0,2 \leq /K_2O/SiO_2 \leq 1$
- quantité d'eau ajoutée : 1 à 10 g
- température comprise entre 200°C et 400°C
- durée de chauffage comprise entre 3 et 72 heures.

Dans tous les cas, le produit obtenu a un spectre de poudre identique à celui de notre silicate, $KHSi_2O_5$ II d'après Funk et Stade, avec lesquels nous sommes donc en désaccord sur ce point.

Dans le but de préparer néanmoins leur produit, nous avons également repris le mode opératoire de ces derniers. K_2SiO_3 et $K_2Si_2O_5$ ont été préparés par fusion à 1000°C pendant 24 heures de quantités stoechiométriques de carbonate de potassium et de silice amorphe, puis recristallisation du verre formé après chauffage à 650°C-700°C pendant 48 heures.

Ensuite, 1 partie de silicate est traitée par 100 parties de méthanol anhydre pendant 3 jours à l'autoclave à 200°C.

L'hydrogénodisilicate de potassium préparé à partir de $K_2Si_2O_5$ est identique à celui obtenu par voie hydrothermale. Par contre, le spectre Debye-Scherrer du produit provenant du traitement de K_2SiO_3 présente, en plus des raies de $KHSi_2O_5$ II, d'autres raies (tableau II-5). Mais il faut bien avouer que l'accord avec le diagramme de $KHSi_2O_5$ I, d'après Funk et Stade, est loin d'être satisfaisant et, en dépit de nombreux essais, nous n'avons jamais réussi à obtenir $KHSi_2O_5$ I pur : il contenait toujours une notable proportion de $KHSi_2O_5$ II, ainsi que l'indique le spectre de poudre.

TABLEAU II-4

DIAGRAMME DE DIFFRACTION DES RAYONS X DE $KHSi_2O_5$

Distance réticulaire en Å	Intensité	Indice	$KHSi_2O_5$ II d'après Funk & Stade	Distance réticulaire en Å	Intensité	Indice	$KHSi_2O_5$ II d'après Funk & Stade
6,26	35	020	6,23 (40)	1,947	25	251; 222	1,959(20)
4,97	5	120		1,910	10	061	
4,44	10	011	4,39 (10)	1,842	45	142	1,847(40)
4,075	45	200		1,768	15	312	
3,899	75	111	3,90 (100)	1,716	60	(242; 351 (322	1,720(60)
3,415	60	220	3,42 (80)	1,675	10	071	
3,141	100	040; 031	3,15 (100)	1,640	10	332	
3,000	95	211	2,986(80)	1,638	25	171	1,646(20)
2,919	60	140, 131		1,605	10	441	
2,770	25	221	2,778(20)	1,567	30	080; 062	1,576(20)
2,615	30	041	2,620(40)	1,548	15	402; 342	1,534(10)
2.486	20	240; 320	2,493(20)	1,528	25	511	
2,370	25	002; 301	2,366(20)	1,501	5	422	
2,314	15	311		1,479	15	033	
2,202	60	241; 321	2,210(60)	1,462	10	280; 262	
2,140	10	122; 151		1,444	20	540	1,447(20)
2,055	45	(202; 331 (032	2,043(60)	1,435	10	223	
2,035	45	212; 400					

TABLEAU II-5

DIAGRAMME DE DIFFRACTION DES RAYONS X

du produit obtenu par action du méthanol sur K_2SiO_3

Diagramme observé	$KHSi_2O_5$ I (Funk et Stade)	$KHSi_2O_5$ II	Diagramme observé	$KHSi_2O_5$ I (Funk et Stade)	$KHSi_2O_5$ II
6,27 (20)	4,55 (10)	6,26 (35)	2,61 (20)		2,615 (30)
4,23 (40)			2,48 (10)		2,486 (20)
4,06 (50)	4,13 (80)	4,075(45)	2,43 (40)	2,415 (60)	
3,90 (40)	3,80 (80)	3,899(75)	2,37 (10)		2,370 (25)
3,74 (100)	3,66 (100)		2,28 (10)	2,258 (20)	
3,41 (40)	3,22 (40)	3,415(60)	2,20 (30)		2,202 (60)
3,14 (60)		3,141(100)	2,10 (20)	2,102 (40)	
3,00 (50)	2,957(80)	3,000(95)	2,05 (30)		2,050 (45)
2,92 (100)	2,882(100)	2,919(60)	2,03 (30)	2,021 (60)	2,025 (45)
2,86 (10)			1,95 (10)		1,947 (25)
2,77 (20)		2,770(25)	1,84 (20)		1,842 (45)
2,70 (10)	2,696(40)		1,81 (40)	1,806 (100)	

Sans empiéter sur le sujet du chapitre suivant, signalons, dès à présent, que le traitement acide de $KHSi_2O_5$ II ou du mélange présumé contenir une majeure partie de $KHSi_2O_5$ I donne naissance à la même silice hydratée cristallisée. Nous n'avons donc pas jugé utile d'essayer d'obtenir à tout prix $KHSi_2O_5$ I pur pour l'étudier en détail; dans la suite de l'exposé, il sera entendu, lorsque nous parlerons de l'hydrogénodisilicate de potassium, qu'il s'agit de la variété obtenue par synthèse hydrothermale.

24. PREPARATION DE $KHSi_2O_5$

Nous nous sommes efforcés de synthétiser l'hydrogénodisilicate de potassium en quantité suffisante pour permettre une étude de ses propriétés.

En fixant arbitrairement la température à 300°C, nous avons effectué une première série d'essais en faisant varier le rapport KOH/SiO_2, en présence d'un large excès d'eau.

Dans les tubes de cuivre déjà décrits, ont été introduits 680 mg de silice amorphe hydratée à 88,5% SiO_2 soit 1/100 de mole et 10 cm^3 de solution de potasse de concentration variable. Après 24 heures de chauffage, les produits recueillis, filtrés, lavés à l'eau distillée jusqu'à neutralité et séchés à l'étuve à 40°C, ont été examinés par diffraction des rayons X.

En présence de solutions de potasse diluées, KOH<N/4 (K/Si<0,25), on obtient uniquement du quartz α.

A partir d'une concentration en KOH =N/3 (K/Si = 0,33) les pics dûs à $KHSi_2O_5$ commencent à apparaître dans le radiogramme; la proportion de silicate dans le mélange croît avec la concentration de la solution de potasse.

L'hydrogénodisilicate de potassium est obtenu pur avec des solutions de potasse de concentration comprise entre 0,75 N et 1,5 N ($0,75 \leq K/Si \leq 1,5$).

Les essais effectués avec des solutions de potasse plus concentrées n'ont plus fourni de produit cristallisé; après traite-

ment à l'autoclave, la solution contenant des silicates de potassium solubles était fortement colorée en bleu par des ions cuprates. On peut diminuer la quantité d'eau engagée et on arrive alors à obtenir $KHSi_2O_5$ pour des valeurs plus faibles du rapport K/Si et pratiquement pour le rapport stoechiométrique K/Si = 0,5, tout en travaillant avec des solutions de potasse plus concentrées.

Ainsi, par traitement pendant 48 heures à l'autoclave à 300°C en récipient de nickel, pour un rapport molaire H_2O/SiO_2 = 10, l'hydrogénodisilicate de potassium se forme pour $0,5 \leq K/Si < 1$.

Les meilleurs résultats ont été obtenus pour K/Si = 0,55; l'excès de 10% de KOH par rapport à la stoechiométrie permet d'éviter la formation de quartz.

Dans ces conditions, le rendement exprimé par rapport à la silice engagée atteint 80-90% et on obtient des cristaux pouvant atteindre unelongueur de 1 mm.

La formation de $KHSi_2O_5$ est encore possible, mais avec des rendements plus faibles, jusqu'à des températures de l'ordre de 200°C; en dessous de cette valeur, la solution jaunâtre obtenue par dissolution de la silice dans la potasse reste limpide après traitement à l'autoclave.

Il est à remarquer que l'hydrogénodisilicate de potassium a été obtenu ici par synthèse hydrothermale dans des conditions que Morey avait jugées incompatibles avec sa formation. En effet, dès qu'il augmentait la quantité d'eau engagée dans ses essais, il obtenait des produits solubles et non pas $KHSi_2O_5$.

25. PROPRIETES DE $KHSi_2O_5$

$KHSi_2O_5$ se distingue des autres silicates de potassium par son insolubilité; même un traitement de plusieurs heures à l'eau bouillante le laisse inaltéré.

Par chauffage, il perd son eau en une seule étape à partir de 420°C (Fig II-2).

Le thermogramme a été enregistré sur une thermobalance Adamel, type T H 59.

Thermogramme de K H Si_2O_5

Montée en température : 350°/heure

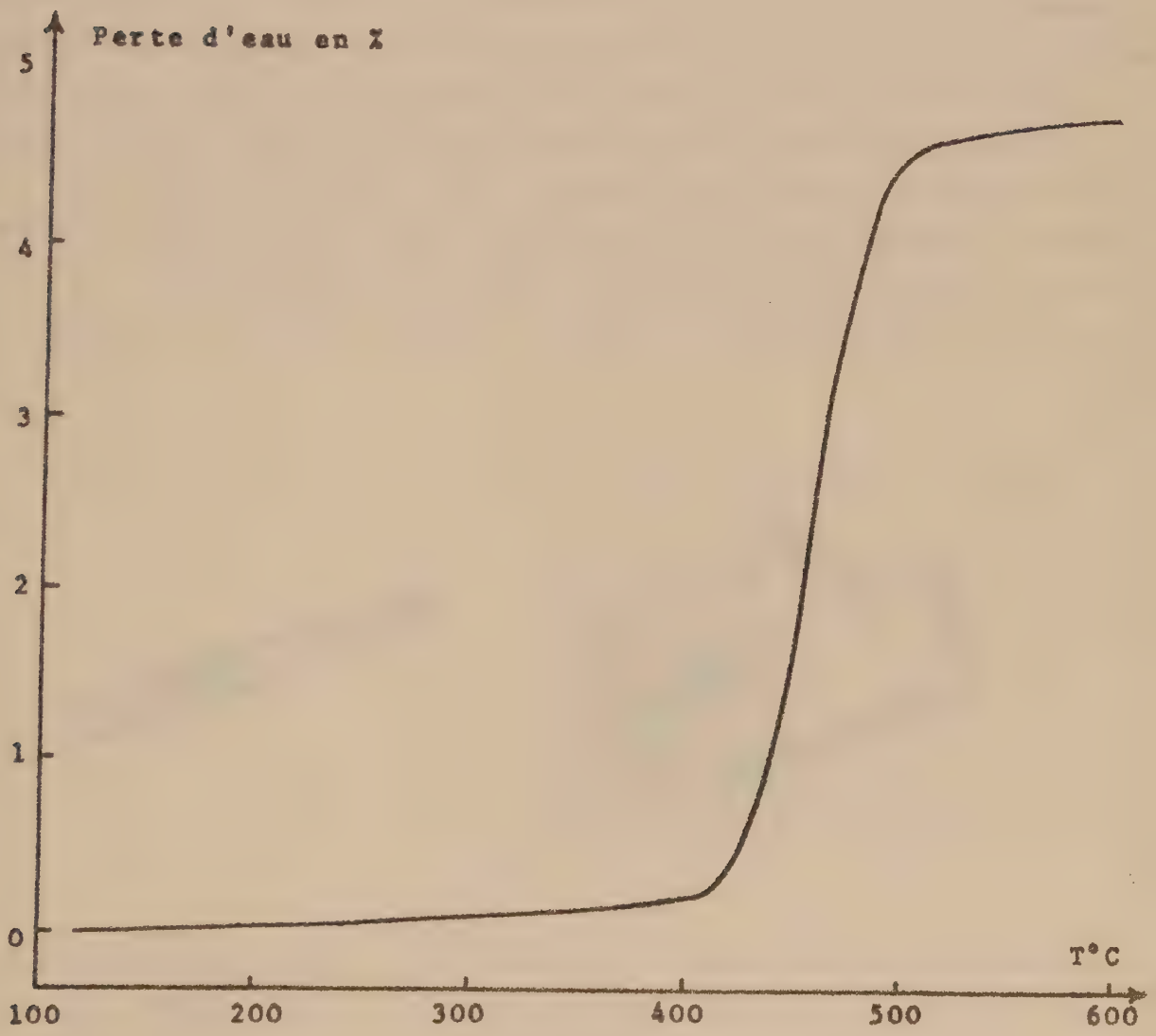
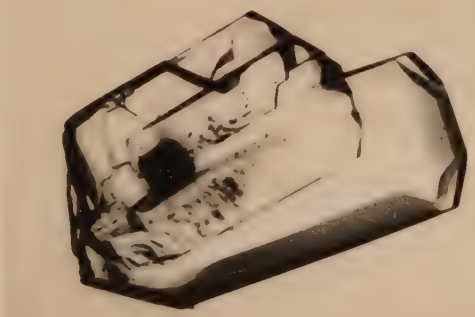


Figure II-2

251. Observations cristallographiques

Les cristaux incolores, transparents, se présentent souvent sous forme de plaquettes aux contours irréguliers. Néanmoins, nombre d'entre eux se révèlent être de symétrie orthorhombique holoèdre; l'identité des deux extrémités, vérifiée par des mesures goniométriques, en apporte la preuve (Fig. II-3). Les plus grands dépassent le millimètre dans leur direction d'allongement. Les faces en zone avec l'axe d'allongement [001] sont en général bien développées, la face (010) l'étant néanmoins nettement mieux que la face (100). Les extrémités sont souvent constituées de dômes (031); on observe également des dômes (021) associés aux faces de l'octaèdre (111), ces dernières étant peu développées. Sur certains cristaux apparaissent encore d'autres formes, en particulier (120), (Fig. II-4).

Cristal de $KHSi_2O_5$ posé sur la face (~~010~~ 100)
G x 80
Fig. II-3



$KHSi_2O_5$: association de cristaux
Le cristal de base repose sur la face (~~100~~ 010) G x 80
Fig. II-4

Faces	Φ	ψ
001	.....	0°00'
010	0°00'	90°00'
100	90°00'	90°00'
120	37°34'	90°00'
021	0°00'	37°10'
031	0°00'	48°40'
111	56°58'	34°48'

Tableau II-6 : Angles polaires de quelques faces

252. Examen au microscope polarisant

Les indices ont été déterminés au microscope par la méthode de la frange de Becke en utilisant la longueur d'onde de la raie jaune du sodium. Les indices des liqueurs d'immersion (mélanges de bromobenzène et d'isopentanol) ont été mesurés à l'aide d'un réfractomètre OPL.

Les cristaux orthorhombiques présentent, suivant les trois axes, une extinction droite.

$$n_x = 1,4995 \pm 0,0005$$

$$n_y = 1,507 \pm 0,001$$

$$n_z = 1,5048 \pm 0,0005$$

253. Densité

La densité, déterminée par immersion dans de la liqueur de Clerici diluée jusqu'à obtention d'un équilibre indifférent, est

$$d = 2,43 \pm 0,02$$

Morey avait trouvé $2,417 \pm 0,002$.

Nous avons jugé inutile de déterminer la densité de façon plus précise, n'ayant besoin que d'une valeur approximative pour pouvoir définir le remplissage de la maille élémentaire au cours de l'étude radiocristallographique ultérieure.

CHAPITRE III : LA SILICE HYDRATEE CRISTALLISEE

31. L'ATTAQUE ACIDE DE L'HYDROGENODISILICATE DE POTASSIUM

311. L'extraction du potassium

Si l'hydrogénodisilicate de potassium est remarquablement stable en milieu aqueux neutre, il n'en est plus de même en milieu acide.

Un traitement par HCl 2 N en excès, à température ambiante, le transforme en une substance blanche et brillante, constituée de feuillets à l'éclat soyeux,comme le montre une observation à la loupe binoculaire.

Ce résidu ne contient plus que de la silice et de l'eau : un dosage indique une teneur en potassium de 0,2% seulement. Son spectre Debye-Scherrer est différent de celui du silicate de départ : il s'agit donc d'une silice hydratée cristallisée (tableau III-2).

La cinétique de l'extraction du potassium a été étudiée : 2,5 g $KHSi_2O_5$ ont été soumis à température ambiante à l'action de 50 cm^3 HCl 2 N.

Après des temps de contact variables, 25 cm^3 d'acide ont été pipetés; le potassium passé en solution a été dosé par spectrophotomètre de flamme.

Dans le tableau ci-après, le pourcentage de potassium extrait par rapport au potassium total contenu dans $KHSi_2O_5$ est exprimé pour des durées de contact croissantes.

Durée de contact	Potassium extrait en %
5 minutes	52,4
10 "	83,7
15 "	96,0
30 "	98,5
1 heure	99,3
2 "	99,4
5 "	99,3

Tableau III-1 : extraction du potassium de $KHSi_2O_5$ en milieu HCl 2 N

La réaction est donc pratiquement terminée après 1 heure.

La concentration de l'acide n'influe pas sur la nature de la réaction, mais uniquement sur sa vitesse; ainsi HCl N/10 réagit encore, même en défaut, et transforme une partie du silicate en silice hydratée cristallisée mise en évidence dans les spectres de diffraction des rayons X.

Les autres acides essayés, même faibles, ont tous réagi en solution 2 N : H_2SO_4, HNO_3, H_3PO_4, CH_3COOH, $HClO_4$; dans ce dernier cas, $KClO_4$ reste fixé entre les feuillets.

312. Enregistrement cinématographique

La rapidité de l'extraction du potassium nous a incité à suivre la réaction à la loupe binoculaire. En quelques minutes, sous l'action de l'acide, on voit le silicate gonfler, bailler, puis littéralement s'ouvrir, la silice étant libérée en feuillets.

Nous avons alors pensé filmer l'attaque. Une caméra Baulieu R 16 a été adaptée à un microscope polarisant Zeiss Standard G F L à objectifs interchangeables. La pellicule sensible

était du Kodak Plus-X pour le noir et blanc et du Kodachrome II pour la couleur.

Pour pouvoir observer dans de bonnes conditions l'ouverture des cristaux d'hydrogénodisilicate de potassium, il convient de les poser sur la tranche, face (100), les feuillets étant développés perpendiculairement à $\vec{b}$ Mais posés sur la tranche, les cristaux ont une forte tendance à se renverser au moment de leur immersion dans une goutte d'acide; même le choix de cristaux dont la face la plus développée (010) est aussi réduite que possible ne permet pas d'éviter cet inconvénient. On peut, certes, redresser les cristaux à l'aide d'une aiguille, mais l'attaque commençant immédiatement, on ne peut filmer son début.

Néanmoins, pour les séquences en noir et blanc, nous avons pu tourner la difficulté en plaçant les cristaux de silicate sur un ruban adhésif, leur petite taille interdisant de pouvoir les coller commodément; mais ceci n'est pas possible pour les séquences en couleurs, car le ruban adhésif a un effet polarisant.

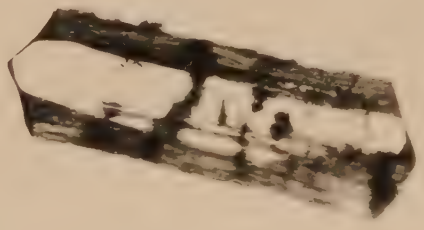


Fig. III-1 : Cristal de $KHSi_2O_5$ posé sur la face ~~(010)~~ (100) - (G x 80)

Fig. III-2 : Même cristal attaqué par HCl 2 N (G x 80).

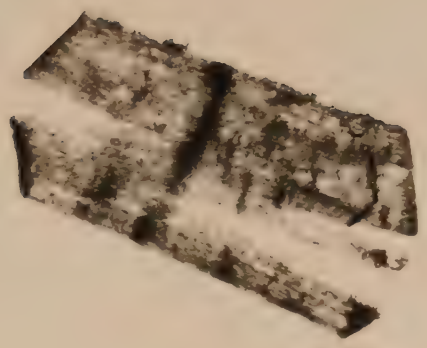


Fig. III-3 : Silice hydratée feuilletée $H_2Si_2O_5$ obtenue à partir de ce cristal (G x 80).

Après de nombreux déboires, les cristaux ont été immergés à priori dans une goutte d'eau; à proximité immédiate, sur la lame porte-objet, on dépose une goutte d'acide chlorhydrique fumant qui diffuse dans l'eau. On peut ainsi filmer l'attaque dans des conditions satisfaisantes.

Les prises de vues ont été effectuées à la cadence de 4 images par seconde avec des cristaux d'une taille de 0,2 à 0,5 mm. A la projection (24 images par seconde), l'accélération ainsi introduite rend la réaction très spectaculaire.

32. COMPOSITION STOECHIOMETRIQUE DE LA SILICE

Le résidu de l'attaque chlorhydrique est filtré et lavé jusqu'à neutralité des eaux de lavage.

Immédiatement après filtration et séchage grossier sur papier-filtre, sa teneur en eau est d'environ 40%.

Nous avons suivi par pesée sa déshydratation à 20°C, d'une part à l'air libre, d'autre part sous vide sur P_4O_{10} (Fig. III-4 et 5).

Séchage de $H_2 Si_2 O_5$ à 20°C

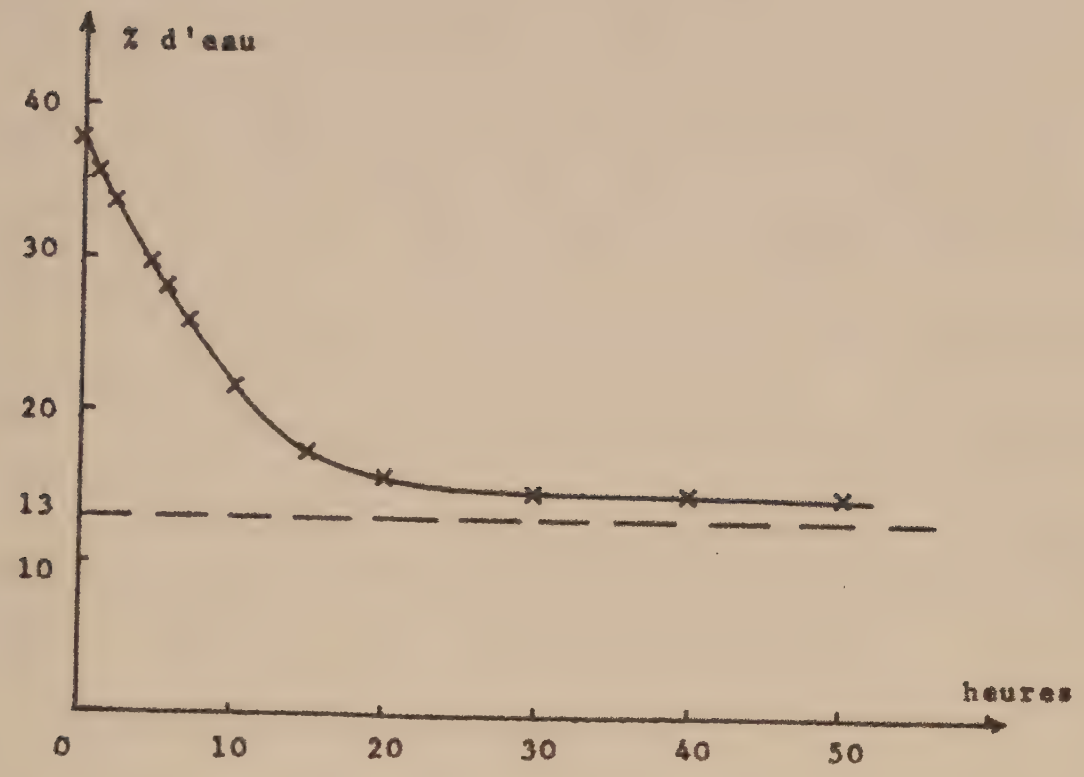


Figure III-4 : à l'air libre

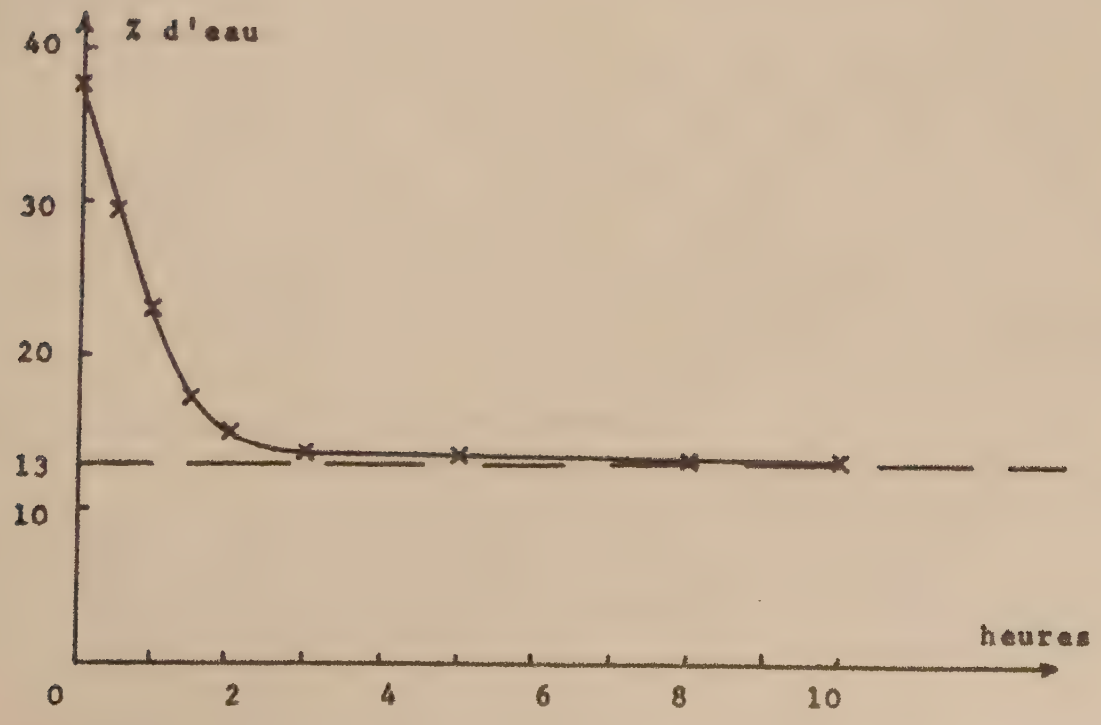
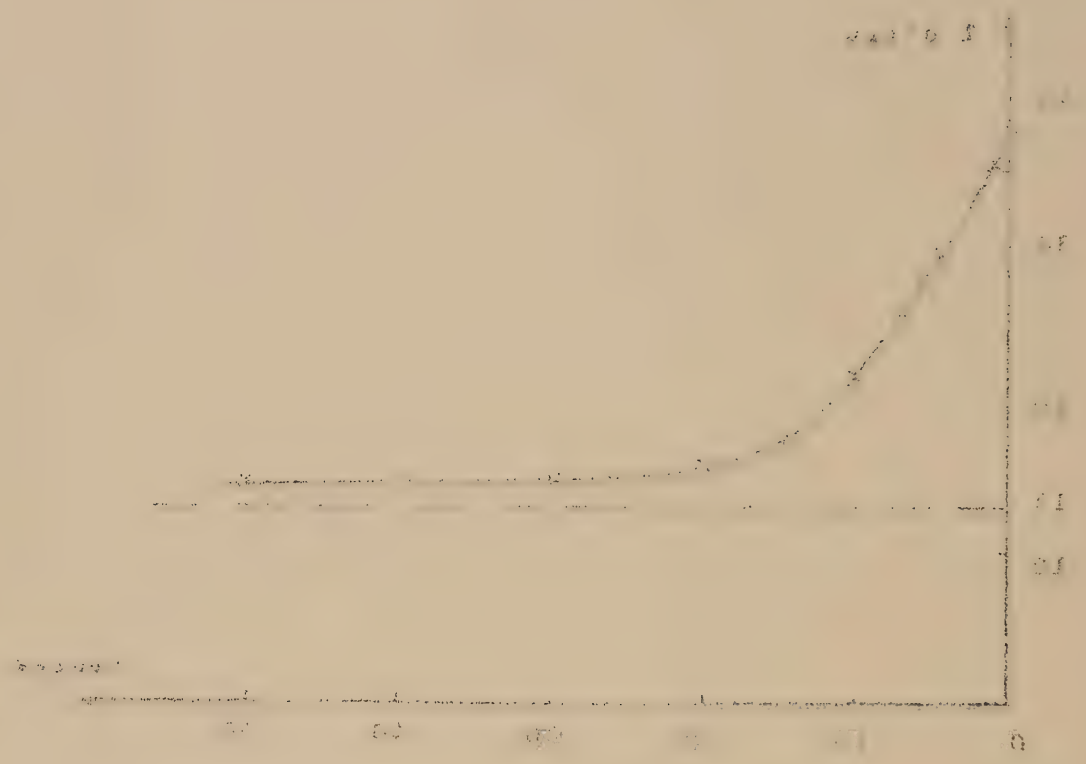
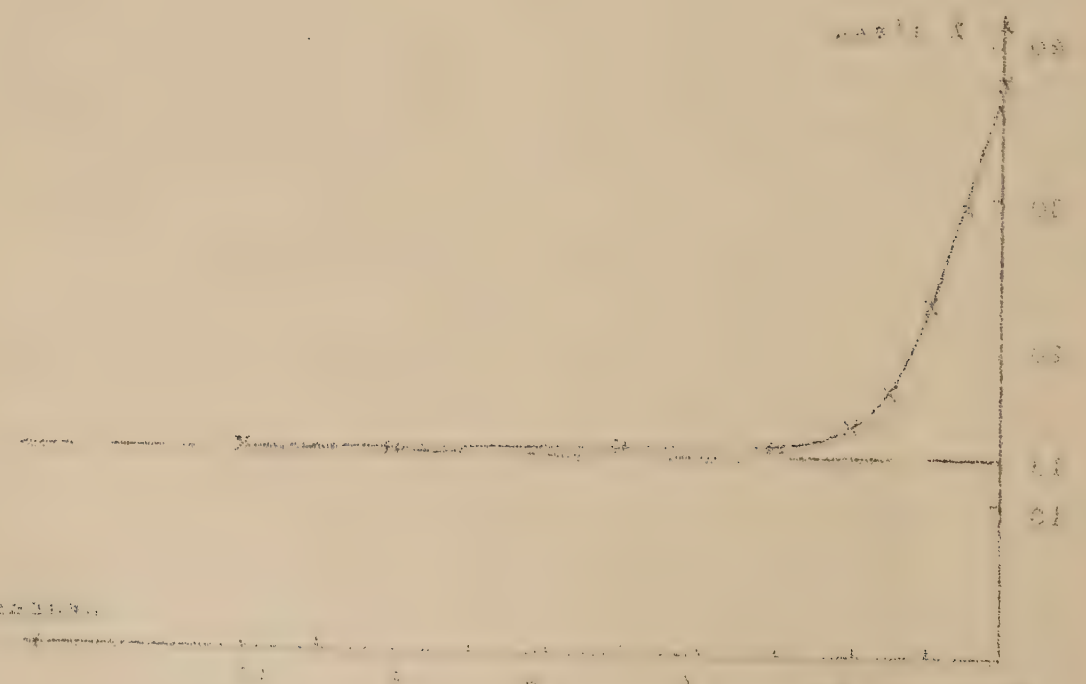


Figure III-5 : sous vide sur P_4O_{10}





Dans ce dernier cas, la déshydratation est très rapide; après 6 heures, la teneur en eau du produit est de 13,3%; après 10 heures, elle se stabilise à 13,0%.

A l'air libre, l'équilibre met environ 48 heures à s'établir et la teneur en eau à ce moment est de 14,7%.

Le produit séché sous vide sur P_4O_{10} reprend de l'eau lorsqu'il est mis en contact avec l'atmosphère; après 5 heures, il contient également 14,7% d'eau.

Cette valeur d'équilibre à l'air libre varie légèrement avec le degré hygrométrique de l'air.

Une teneur en eau de 13% correspond à la formule brute $2\ SiO_2,\ H_2O$ soit $H_2Si_2O_5$.

Dans cette silice phylliteuse, chaque atome de silicium porte un groupement-OH; il est, d'autre part, lié à 3 atomes d'oxygène qui assurent la réticulation dans le plan.

33. PREPARATION DE LA SILICE DE SCHWARZ

A ce stade, nous ne pouvions assurer que notre silice fût différente de celle de Schwarz, car les données radiocristallographiques publiées se limitaient à la reproduction d'un film et à un diagramme peu explicite.

Il nous a semblé souhaitable de disposer de ce produit.

α-$Na_2Si_2O_5$ a été préparé par fusion des quantités stoechiométriques de Na_2CO_3 et de quartz, chauffage du mélange à 1150°C pendant 48 heures et recristallisation du verre obtenu par recuit à 700°C pendant 60 heures supplémentaires.

On obtient α-$Na_2Si_2O_5$ en aiguilles bien développées.

Pour préparer la silice, nous avons copié scrupuleusement le mode opératoire de Schwarz.

6 g de silicate finement broyé ont été progressivement introduits, sous forte agitation, dans 100 cm^3 H_2SO_4 80% à 15°C. Un courant d'eau à 10°C assurait le refroidissement de l'ensemble et empêchait une élévation de température au cours de la réaction.

Dans le spectre Debye-Scherrer d'un échantillon prélevé après 3 heures, apparaissent encore des raies de α-$Na_2Si_2O_5$. Après 2 heures de traitement supplémentaires, celles-ci ont disparu et seules subsistent les raies de diffraction de $H_2Si_2O_5$.

Mais le spectre est relativement diffus, comme l'avaient déjà constaté Wodtke et Liebau.

Nous avons alors attaqué le silicate à température ambiante avec de l'acide chlorhydrique 2 N, traitement qui avait déjà réussi pour le silicate de potassium.

Cet essai, que ni Schwarz ni Wodtke et Liebau n'avaient entrepris, se révèle efficace. Après trois heures de contact, les raies de α-$Na_2Si_2O_5$ ont totalement disparu dans le diagramme de rayons X qui est de bien meilleure qualité que celui obtenu par attaque à l'acide sulfurique concentré.

Ce spectre est différent de celui de notre silice; nous avons pu l'indexer grâce aux valeurs des paramètres de $H_2Si_2O_5$ I (orthorhombique) publiées par Wodtke et Liebau (tableau III-3).

34. DESHYDRATATION DE $H_2Si_2O_5$

Les essais thermiques ont été effectués avec des échantillons de silice conservés sous vide sur P_4O_{10}, contenant exactement 13% d'eau.

341. Essais à la thermobalance

Les courbes d'analyse thermogravimétrique de notre silice et de la silice de Schwarz sont très voisines (Fig. III-6 et 7). Elles se caractérisent par deux points d'inflexion qui permettent de distinguer 3 étapes :

- la déshydratation commence vers 70°C et se poursuit à une allure réduite jusqu'à un point d'inflexion vers 120°C,
- de 120°C jusqu'à 250°C (2ème point d'inflexion), la perte d'eau est importante,

TABLEAU III-2

DIAGRAMME DE DIFFRACTION DES RAYONS X

de $H_2Si_2O_5$ obtenu à partir de $KHSi_2O_5$

Distance réticulaire en Å	Intensité I/Io	Indices	Distance réticulaire en Å	Intensité I/Io	Indices
5,97	60	020	2,056	10	202
4,67	15	120	1,913	20	340
4,10	20	101	1,871	15	400
3,76	100	200	1,836	5	142
3,39	25	121	1,787	25	420; 341
3,17	40	220	1,678	10	421; 322
3,00	2	040	1,664	10	261
2,864	20	131	1,578	20	171; 023
2,765	17	140	1,544	5	062; 123
2,660	25	221	1,510	20	441; 342
2,545	2	041	1,481	20	(271; 412 (133
2,455	40	002			
2,399	2	231; 012	1,453	10	520; 223
2,290	15	112	1,432	20	(081; 501; (262
2,172	10	122	1,394	15	521; 432
2,085	35	321; 032	1,338	30	(540; 281; (243

TABLEAU III-3

DIAGRAMME DE DIFFRACTION DES RAYONS X

de la silice de Schwarz

Distance réticulaire en Å	Intensité I/Io	Indices	Distance réticulaire en Å	Intensité I/Io	Indices
7,69	50	020	1,870	5	222
5,67	50	110	1,781	5	062
3,87	100	130; 101	1,700	5	350
(large)		040	1,674	25	271
3,45	20	121	1,623	2	280; 091
3,06	20	200	1,598	2	103
2,718	30	141	1,564	2	312; 123
2,485	30	002	1,543	2	(0100; 262
2,318	40	231			(322
2,065	40	170	1,501	20	370; 332
1,984	5	251	1,451	2	411; 213
1,929	20	202; 080	1,420	5	440; 153
1,890	5	330	1,400	15	352; 233

Thermogrammes de $H_2 Si_2O_5$

Montée en température : 350°/heure

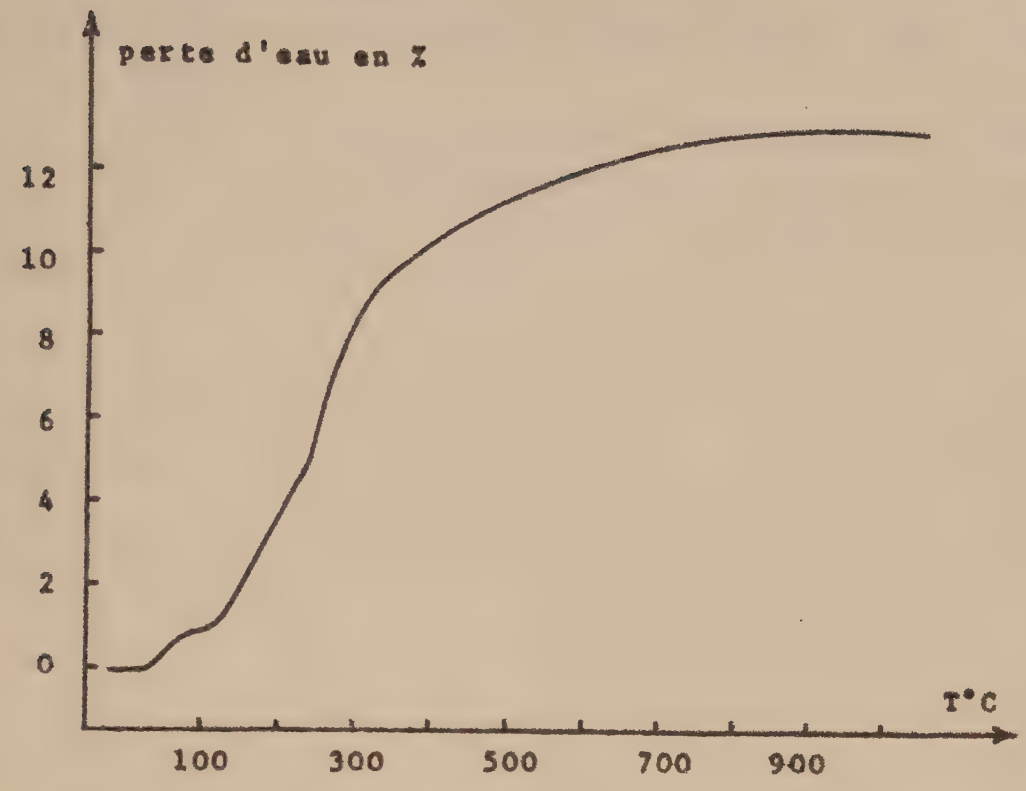


Figure III-6 : Notre silice

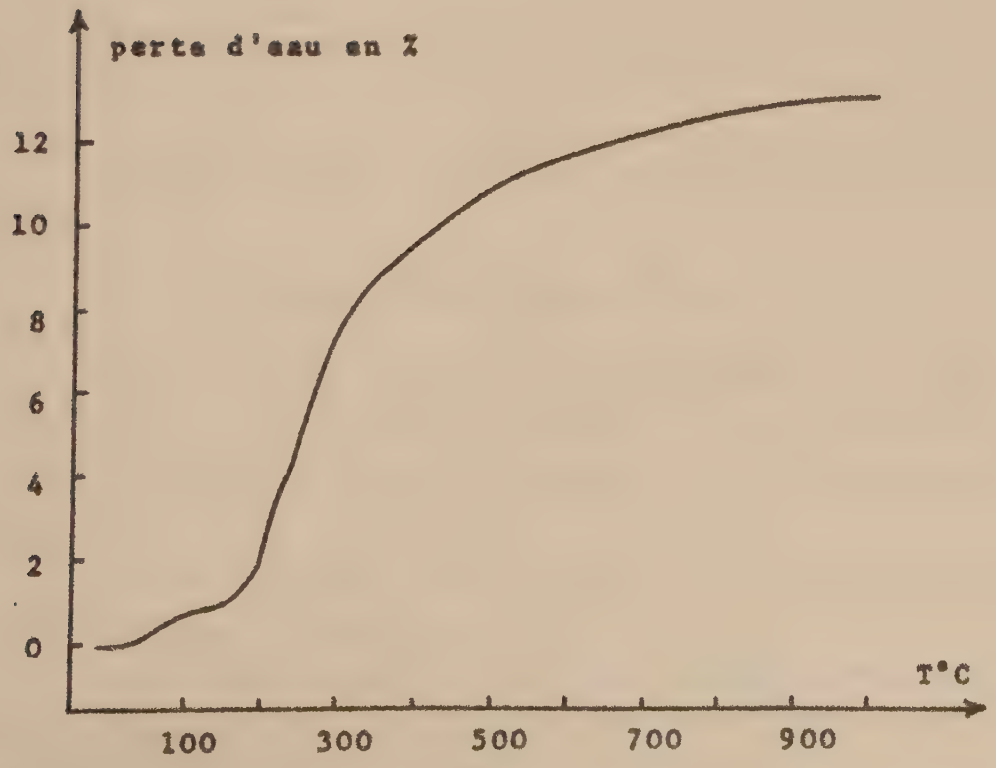
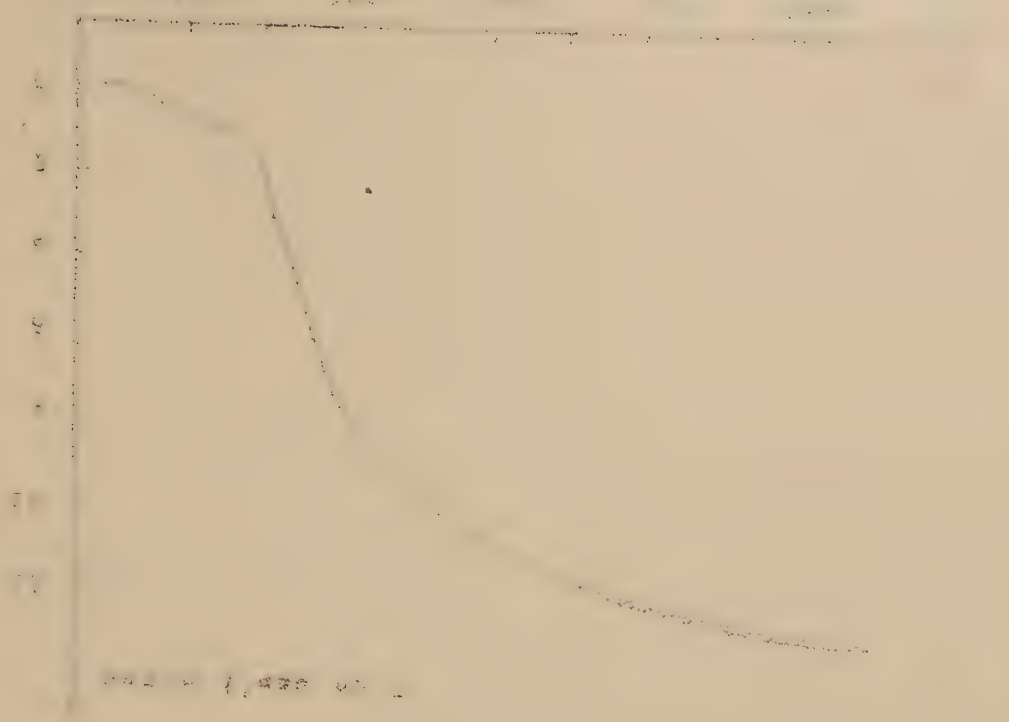
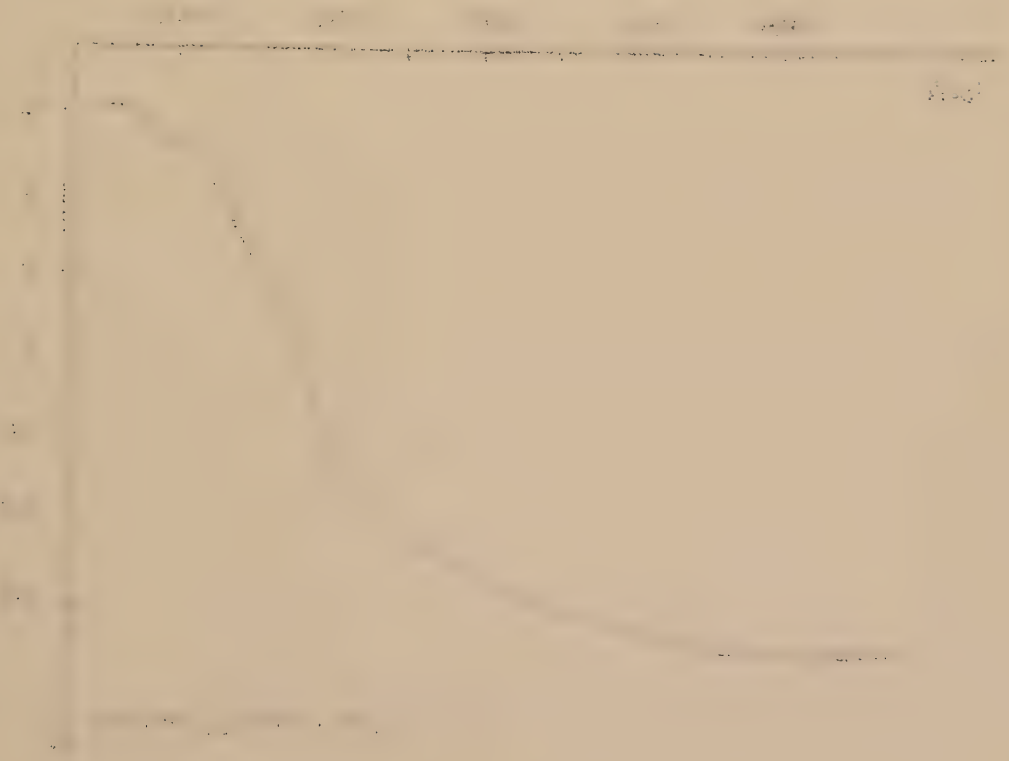


Figure III-7 : Silice de Schwarz





- à partir de 250°C, les courbes ne présentent plus d'accident; la déshydratation encore rapide jusqu'à 300°C se ralentit fortement au-delà.

Dans le tableau ci-dessous, les colonnes de gauche indiquent la perte d'eau des deux produits à différentes températures (% absolus), les colonnes de droite le pourcentage par rapport à la perte d'eau totale (% relatifs).

Température en °C	Perte d'eau de notre silice		Perte d'eau de la silice de Schwarz	
	% absolus	% relatifs	% absolus	% relatifs
120	1,1	8,5	1,0	7,7
200	2,1	16,1	2,0	15,4
250	4,8	37,0	4,7	36,2
300	8,1	62,3	8,0	61,5
400	10,0	77,0	9,8	75,4
500	11,2	86,2	11,0	84,6
600	12,3	94,6	12,1	93,0
800	12,6	96,9	12,5	96,0

Tableau III-4 : Déshydratation de $H_2Si_2O_5$ à la thermobalance

342. Déshydratation discontinue

Les premières phases de la déshydratation ont également été étudiées en discontinu : les deux silices ont été chauffées à l'étuve jusqu'à être à poids constant à des températures croissantes.

Dans tous les cas, les produits étaient à l'équilibre après chauffage pendant 24 heures.

Les deux points d'inflexion observés sur les thermogrammes se traduisent sur les courbes obtenues par deux paliers centrés à 100°C et 230°C respectivement (Fig. III-8 et 9).

Deshydratation discontinue de $H_2Si_2O_5$

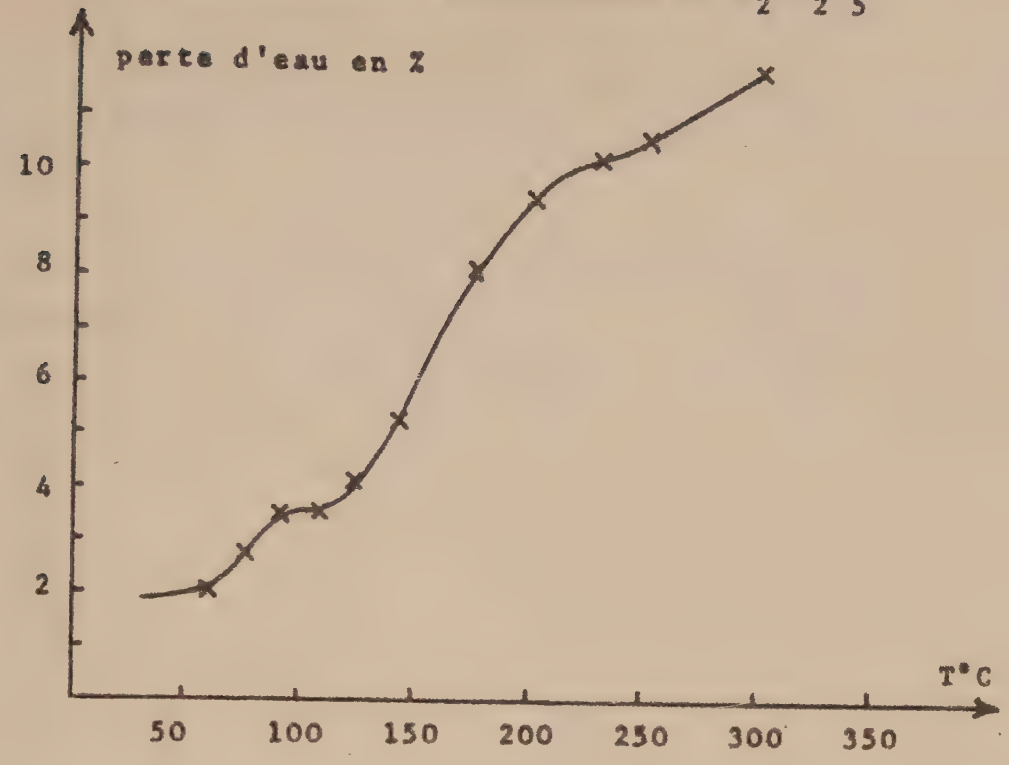


Figure III-8 : Notre silice

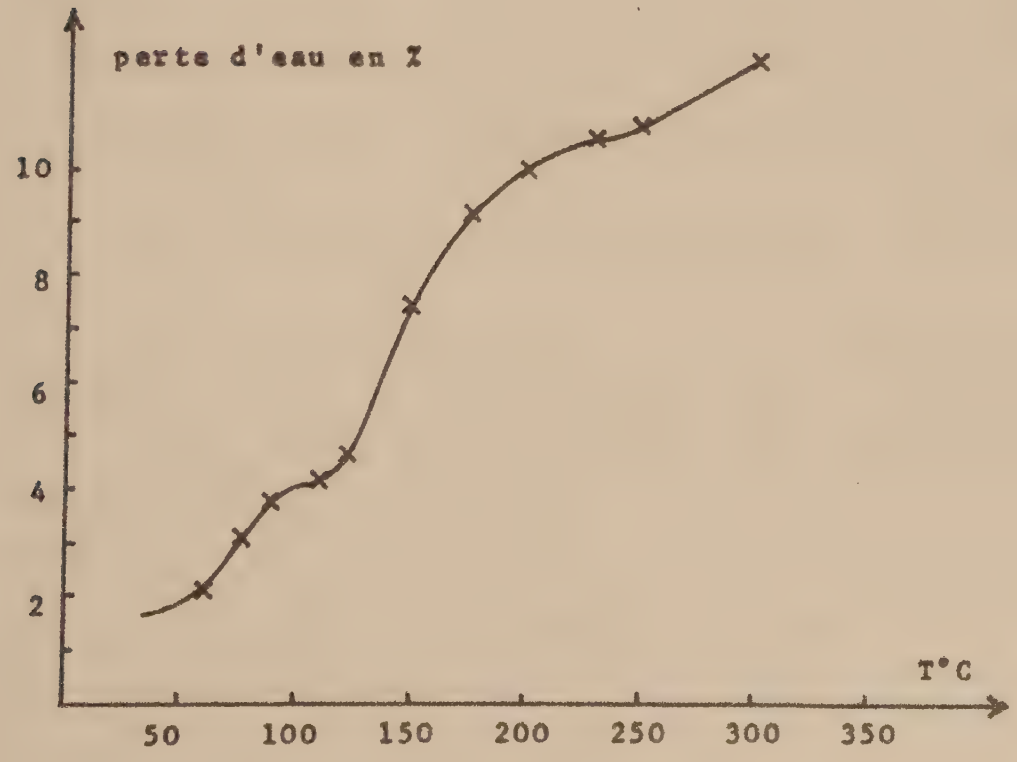
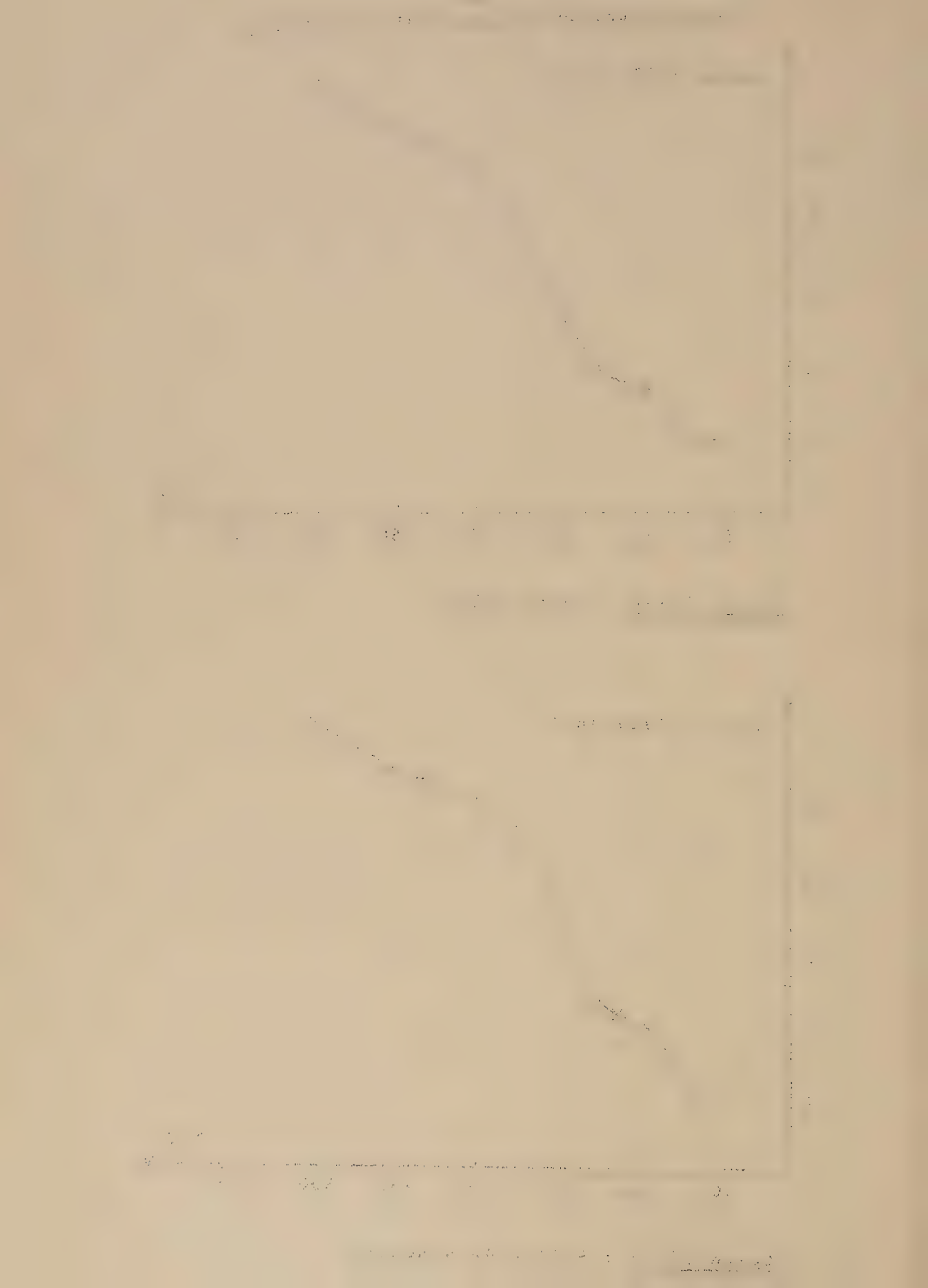


Figure III-9 : Silice de Schwartz



Le décalage des températures est normal en raison de la montée en température relativement rapide du four de notre thermobalance.

Température en °C	Perte d'eau de notre silice		Perte d'eau de la silice de Schwarz	
	% absolus	% relatifs	% absolus	% relatifs
60	2,05	15,8	2,18	16,8
75	2,72	20,9	3,07	23,6
90	3,50	26,9	3,74	28,8
110	3,50	26,9	4,15	31,9
120	4,07	31,3	4,58	35,2
150	5,77	44,4	7,30	56,1
175	8,15	62,7	9,10	70,0
200	9,48	72,9	10,02	77,1
230	10,25	78,8	10,55	81,1
250	10,71	82,4	10,86	83,5
300	11,92	91,7	12,10	93,1

Tableau III-5 : Déshydratation discontinue de $H_2Si_2O_5$

343. Analyse thermique différentielle

Les enregistrements réalisés sur les deux silices laissent apparaître un premier pic endothermique faible vers 110°C.

Un deuxième pic endothermique, très important, a son maximum vers 180°C pour la silice de Schwarz et vers 220°C pour notre silice (Fig. III-10).

Si les substances ont été préalablement chauffées à 120°C, le premier pic disparaît évidemment; le deuxième est fortement atténué et disparaît presque pour la silice de Schwarz.

Courbes d'analyse thermique différentielle

(1) Notre silice

(2) Silice de Schwarz

(3) Notre silice chauffée à 120°C

(4) Silice de Schwarz chauffée à 120°C

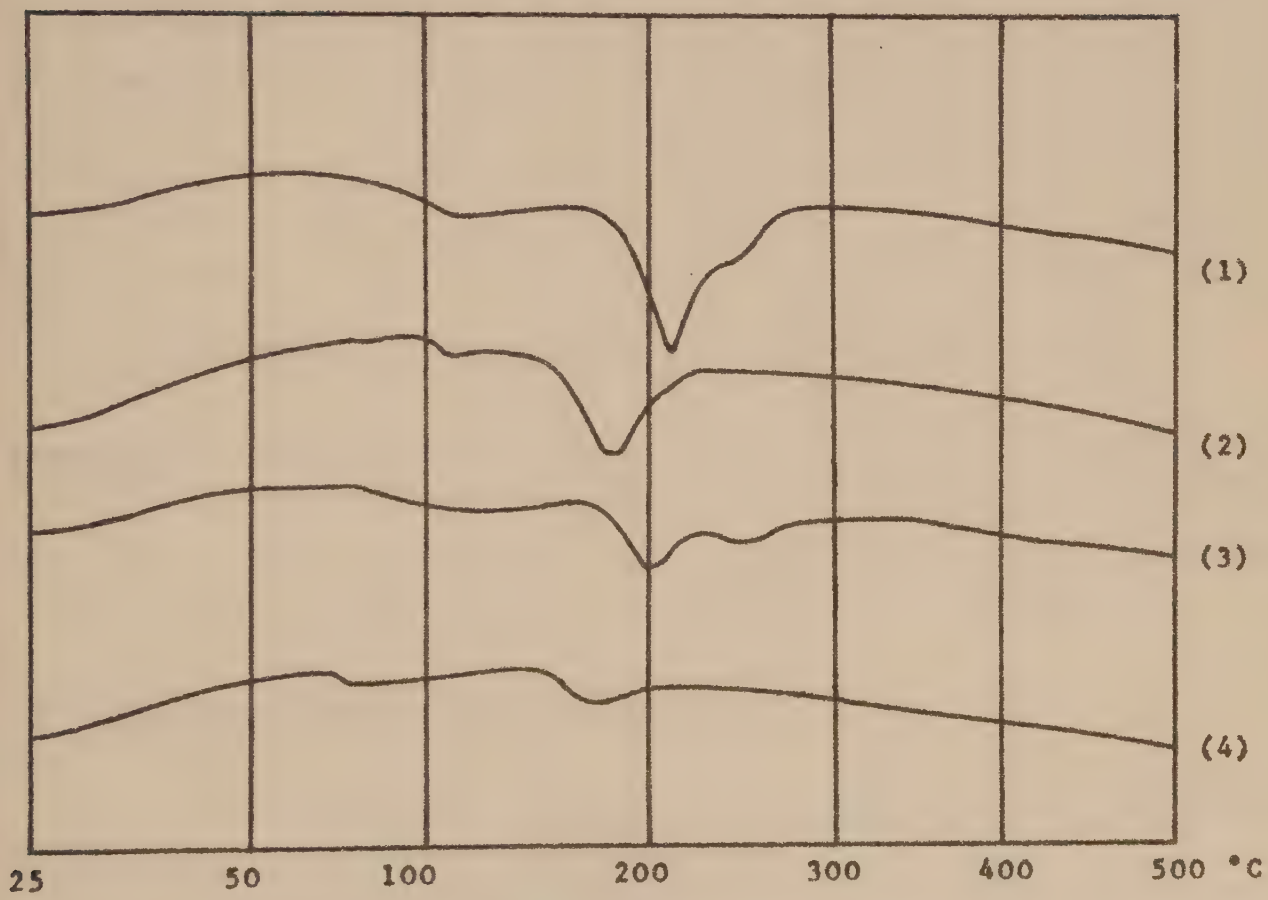


Figure III-10

La déshydroxylation correspondant au 2ème pic fait perdre à ces silices leur caractère spécifique; elle s'accompagne, en effet, d'un effondrement de la structure, mise en évidence par les spectres de diffraction des rayons X.

Les spectres caractéristiques sont encore observables sur des échantillons chauffés à 180°C pendant 24 heures.

Mais après un traitement de même durée à 200°C, seules quelques raies subsistent dans les clichés; encore se sont-elles déplacées par rapport aux spectres primitifs.

Notre silice		Silice de Schwarz	
Intensité	Distance en Å	Intensité	Distance en Å
Moyenne	5,45 (5,97)	Moyenne	6,94 (7,69)
Forte	4,09	Moyenne	5,62 (5,67)
Forte	3,82 (3,76)	Faible	4,09
		Forte	3,85 (3,87)

Tableau III-6 : Spectres des silices chauffées à 200°C

Remarques : - Les distances indiquées entre parenthèses sont celles des raies correspondantes des produits non chauffés,

- la raie à 4,09 Å est commune à la plupart des silices; elle apparaît par exemple dans la cristobalite.

35. SPECTRES D'ABSORPTION INFRA-ROUGE

Les spectres ont été enregistrés sur un spectrophotomètre à infra-rouge Beckmann IR-12 entre 4000 cm^{-1} et 200 cm^{-1}.

Notre silice se distingue d'une silice amorphe à teneur en eau comparable par la présence de trois bandes fines à 956, 924 et 891 cm^{-1} et de deux autres bandes à 697 et 568 cm^{-1} (Fig. III-11).

Dans le même domaine, le spectre de la silice de Schwarz ne présente que deux bandes à 950 et 894 cm^{-1} et une autre à 595 cm^{-1}.

Les spectres sont par ailleurs proches de celui d'une silice amorphe, déjà décrit par Benesi et Jones, par exemple, (1959).

En particulier, la large bande vers 3400 cm^{-1} est due aux groupes hydroxydes-OH; l'absence de bande à 1640 cm^{-1} prouve qu'il n'y a pas d'eau libre.

Pour tenter de reconnaître parmi les bandes caractéristiques celles qui sont dues aux liaisons Si-OH, nous avons mis en contact les silices avec D_2O, pendant 3 jours, en tube scellé à 110°C.

Malheureusement, la deutération se révèle seulement partielle.

Il apparaît une seule bande nouvelle, vers 2500 cm^{-1}, qui correspond à la vibration de valence-OD (Fig. III-12).

Mais l'intensité des bandes à 956, 891 et 697 cm^{-1} de notre silice diminue fortement; il en est de même des bandes à 950, 894 et 595 cm^{-1} de la silice de Schwarz.

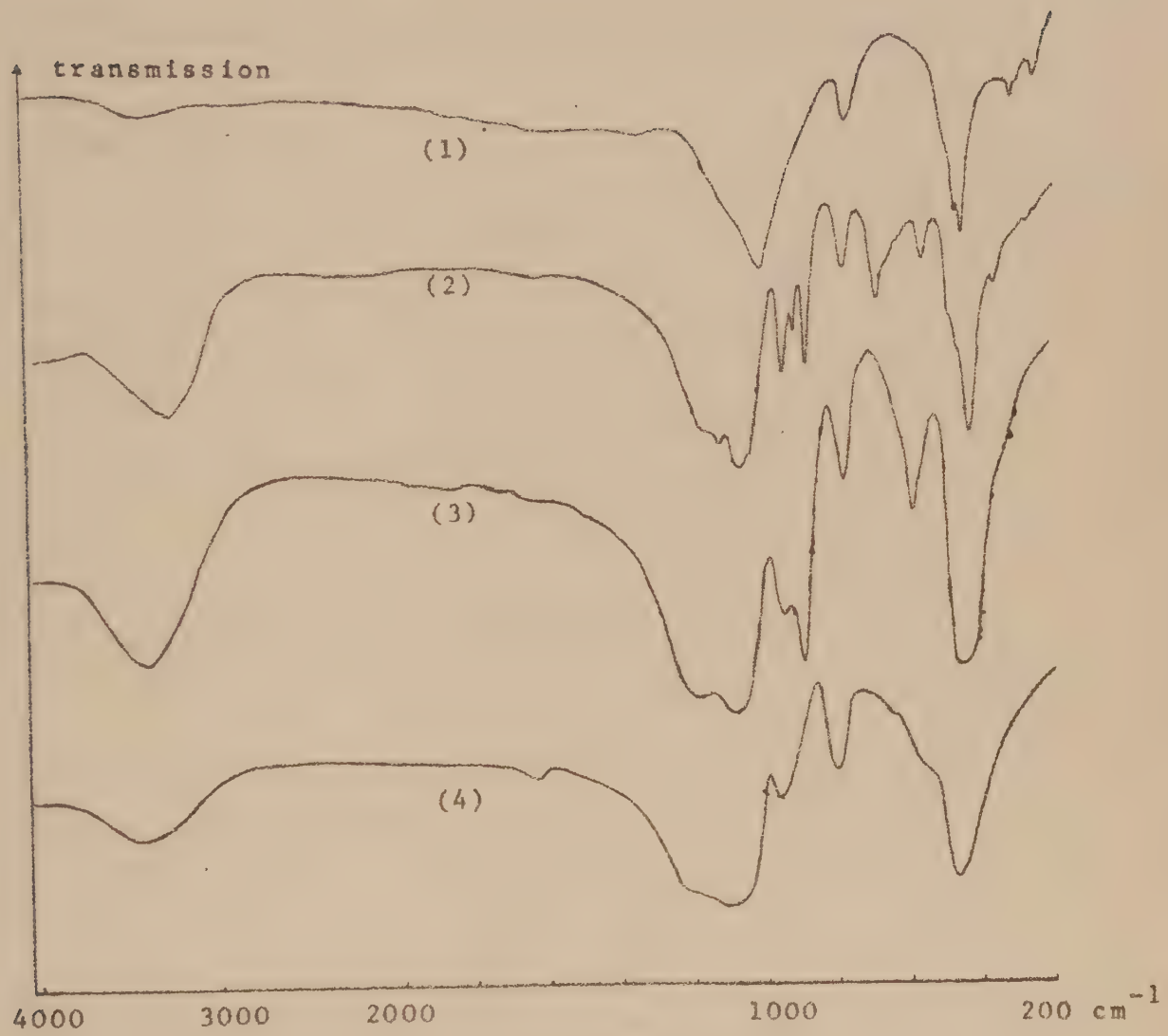
Nous pensons donc que ces bandes sont dues aux liaisons Si-OH, sans pouvoir pour autant les interpréter à l'heure actuelle.

Par chauffage des deux silices à 240°C, les bandes caractéristiques disparaissent et plus rien ne distingue les spectres de celui d'une silice amorphe.

Il faut donc les rattacher à la structure spécifique de ces silices, en particulier, pensons-nous, à la proximité de groupes-OH voisins portés par deux feuillets adjacents.

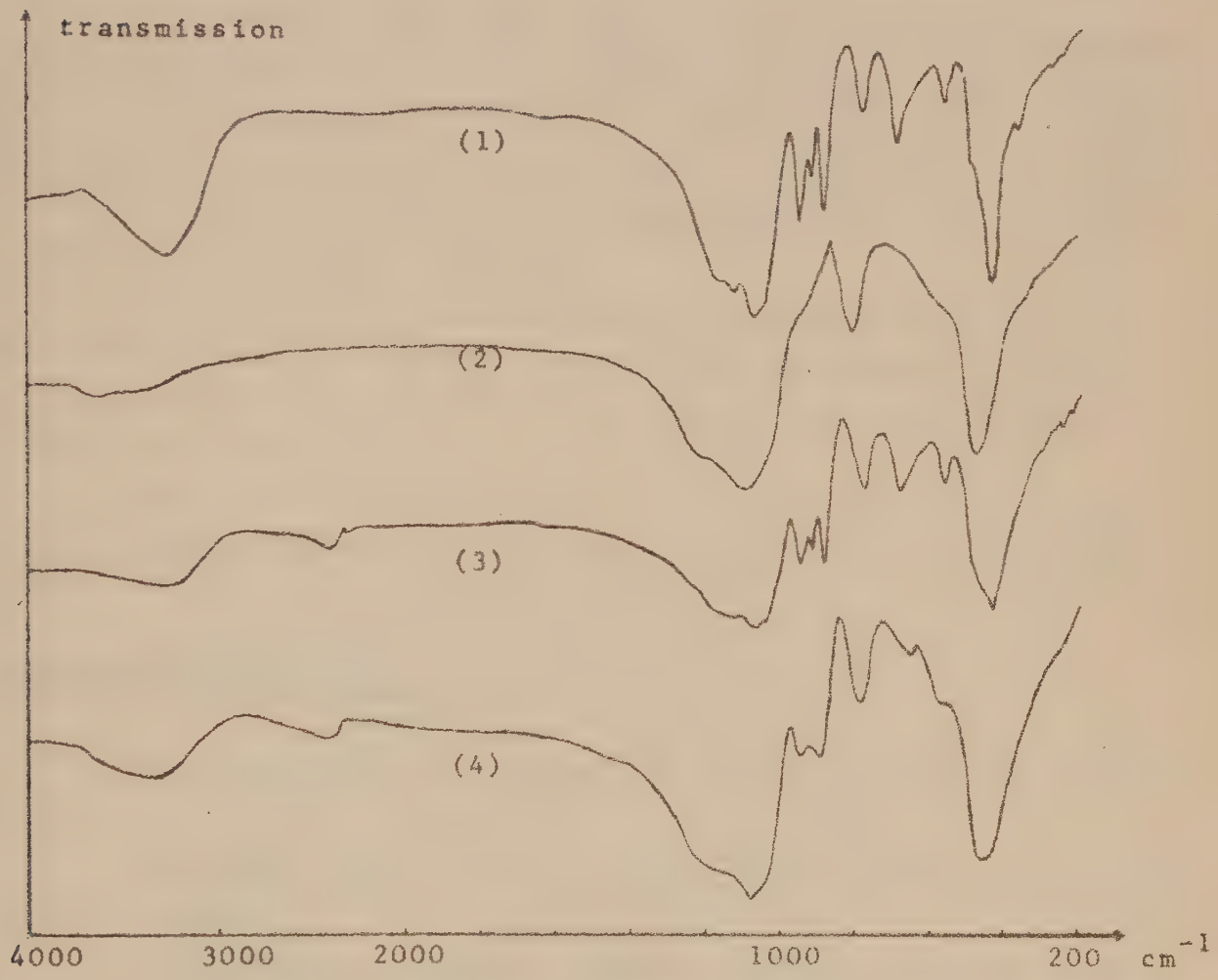
Elles n'apparaissent, en effet, ni dans $KHSi_2O_5$ (Fig. III-11), ni dans les produits obtenus à partir de la silice (Fig V-2) qui seront décrits au chapitre V, produits dans lesquels certains H^+ ont été remplacés par d'autres cations.

Figure III-11 : Spectres d'absorption infra-rouge



(1) $KHSi_2O_5$
(2) notre silice
(3) silice de Schwarz
(4) silice amorphe

Figure III-12 : Spectres d'absorption infra-rouge



(1) notre silice

(2) notre silice chauffée à 240°C

(3) notre silice après deutération

(4) silice de Schwarz après deutération

CHAPITRE IV : ETUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

En raison du caractère original de notre silice hydratée, son étude structurale présente un intérêt indéniable. Mais une telle étude est, dans ce cas, difficile à mener directement. En effet, lorsque les cristaux d'hydrogénodisilicate de potassium sont attaqués à l'acide, ils baillent et, macroscopiquement, les feuillets de silice ne restent pas parallèles.

Ceci est vrai, même pour les plus petits cristaux qu'on puisse retenir pour une analyse radiocristallographique : il en résulte que les taches des clichés de monocristaux sont étalées et se prêtent peu à une étude structurale directe.

C'est pourquoi cette étude a été menée par le biais de celle de l'hydrogénodisilicate de potassium qui était, elle aussi, inconnue.

41. DETERMINATION DU GROUPE SPATIAL

Nous avons vu au chapitre II que le silicate est orthorhombique.

Une simple observation ne saurait nous indiquer la symétrie de la silice.

Des clichés de cristal oscillant autour des trois axes cristallographiques présumés nous ont permis de conclure qu'elle est également orthorhombique; ceci est confirmé par le succès de l'indexation du diagramme de poudre, en supposant les axes orthogonaux. Des clichés de cristal tournant, de Weissenberg et de précession de Buerger nous ont permis de déterminer les paramètres cristallographiques..

Clichés de Weissenberg

Radiation utilisée : Cu Kα

Fig. IV-1 : $KHSi_2O_5$ strate (hkO)

Fig. IV-2 : $H_2Si_2O_5$ strate (hkO)

Nous avons retenu la convention c<a<b, c étant l'axe d'allongement des cristaux.

Paramètres en Å	$KHSi_2O_5$	$H_2Si_2O_5$
a	8,15	7,47
b	12,54	11,94
c	4,76	4,91

Tableau IV-1

Ces valeurs sont entachées d'une incertitude de l'ordre de 0,02 Å.

Les conditions limitant les réflexions possibles sont les mêmes pour $KHSi_2O_5$ et $H_2Si_2O_5$.

(hkl) aucune condition

(hk0) k = 2 n

(h0l) h + l = 2 n

(0kl) aucune condition

$[\bar{h}00]$ h = 2 n

$[0\bar{k}0]$ k = 2 n

[00l] l = 2 n

Ces conditions sont celles des groupes d'espace

Pmnb D_{2h}^{16} et P 2_1 nb : C_{2v}^{9}

Les cristaux de silicate étant holoèdres, nous avons retenu la première solution, soit Pmnb D_{2h}^{16}.

Par analogie, nous avons pensé qu'il en était de même pour la silice; cette hypothèse a été confirmée par la suite.

La densité de $KHSi_2O_5$, déterminée par immersion dans de la liqueur de Clerici diluée jusqu'à obtention d'un équilibre indifférent est d = 2,43 $\pm$ 0,02.

La masse de la maille élémentaire est donc :

$$8,15 \times 12,54 \times 4,76 \times 2,43 \times 10^{-24} = 1182,14 \times 10^{-24} g$$

Or, la masse d'une unité $KHSi_2O_5$ est

$$\frac{176}{6,02} \times 10^{-23} = 292,3 \times 10^{-24} g.$$

On en déduit Z = 4.

Nous avons admis qu'il en est de même pour la silice.

42. MESURE DES INTENSITES

Nous avons retenu pour les études radiocristallographiques des cristaux de silicate dont la section prismatique se rapprochait autant que possible d'un carré.

Par abrasion, nous avons ensuite tenté de leur donner une forme cylindrique; ceci s'est révélé délicat, car les cristaux sont fragiles et ont tendance à se cliver.

Nous avons réussi, au mieux, à obtenir une section sensiblement elliptique de grand axe 0,11 mm environ et de petit axe 0,09 mm environ.

Le rayonnement utilisé étant le Cu Kα, l'épaisseur critique est d'environ 0,11 mm. Nous n'avons donc pas fait de correc ion d'absorption.

Pour la silice, il était hors de question de pouvoir

retoucher les cristaux.

Nous nous sommes donc contentés d'en choisir quelques-uns dont les feuillets nous paraissaient relativement parallèles et de retenir ceux qui donnaient les meilleurs clichés.

Nous avons réalisé des clichés de Weissenberg (la chambre était munie d'un dispositif d'intégration) sur les strates (hk0), (hk1) et (hk2) du silicate et de la silice. Pour chaque strate du réseau réciproque, les clichés ont été enregistrés en équiinclinaison; nous avons utilisé trois films superposés.

Les intensités ont été mesurées au microdensitomètre Nonius (1); elles ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation.

Pour les strates (hk0), ces corrections ont été faites à l'aide d'une calculatrice électronique Olivetti Programma 101; pour les strates supérieures, nous avons eu recours à l'ordinateur CDC 3600 du Centre Blaise Pascal du C.N.R.S. où tous les autres calculs ont été effectués.

Une détermination approchée du facteur d'échelle absolue et du coefficient de température a été effectuée par la méthode de Wilson, après que le facteur de corrélation entre les différents strates du réseau réciproque ait été correctement déterminé.

43. ETUDE DE LA FONCTION DE PATTERSON

La fonction de Patterson est la transformée de Fourier de l'ensemble des intensités des différentes réflexions, c'est-à-dire des carrés des facteurs de structure. Elle est directement accessible à partir des seules données expérimentales. Elle donne théoriquement toutes les distances interatomiques de la structure; en fait, elle permet de localiser avec précision les atomes lourds et de situer approximativement les atomes de poids moyen.

---

(1) Nous remercions Monsieur le Professeur Weiss, de la Faculté des Sciences de Strasbourg, de nous avoir permis de faire ces mesures dans son laboratoire.

Le calcul complet de la fonction de Patterson dans l'espace est très lourd; car il revient à effectuer la sommation tridimensionnelle

$$P(uvw) = \frac{1}{V} \sum\sum\sum_{hkl} F^2_{hkl} \cos 2\pi (hu + kv + lw)$$

C'est pourquoi nous avons étudié les projections de Patterson parallèlement à $[001]$ et $[100]$. Les sommations bidimensionnelles ont été effectuées au photosommateur de Van Eller.

431. Projection de la fonction de Patterson sur le plan (001)

- Les positions générales du groupe spatial étant de multiplicité 8, nous devons trouver l'atome de potassium en position particulière, ainsi d'ailleurs qu'un des atomes d'oxygène.

- Repérage des pics de Harker

Les pics dits " de Harker " représentent des vecteurs joignant des atomes se correspondant par l'opération d'un élément de symétrie du groupe spatial.

Sur cette projection, on trouve 2 sortes de pics de Harker.

a) ceux relatifs au miroir m qui se disposent sur la droite $\overrightarrow{Ox}$ de la projection de Patterson;

b) ceux relatifs au miroir n qui apparaissent sur une droite parallèle à $\overrightarrow{Oy}$, en $x = \frac{a}{2}$.

Ces pics de Harker permettent de situer K et Si par rapport aux éléments de symétrie du groupe spatial : K est dans le miroir m.

En traits pleins, nous avons représenté les distances K-K; en traits pointillés, les distances Si-Si.

- L'ensemble de la projection de Patterson permet de situer K et Si, l'un par rapport à l'autre dans la maille élémentaire.

On peut, par ailleurs, compléter l'hypothèse en repérant les positions d'un atome d'oxygène, soit O_1.

Fig. IV-3 : $KHSi_2O_5$: projection de Patterson sur le plan (001)

On déduit de cette projection de Patterson les coordonnées suivantes :

	x	y
K	0,250	0,036
Si	0,562	0,185
O_1	0,557	0,275

Tableau IV-2

432. Etude de la projection de Patterson généralisée (hk1)

Ces projections sont construites en utilisant deux strates symétriques (hk1) et (hk$\bar{1}$).

On effectue par analogie optique la sommation

$$S = \frac{1}{V} \sum\sum_{hk} (F^2_{hk1} + F^2_{hk\bar{1}}) \cos 2\pi(hu + kv)$$

C'est la distribution de Patterson modulée par la fonction cos 2π w.

Dans notre cas, le silicate étant orthorhombique holoèdre, les deux strates sont identiques.

Cette projection généralisée permet de lever l'ambiguité qui peut exister pour le repérage des pics de Harker. Certains pics situés sur les lignes de Harker ne sont pas des pics de Harker; la projection généralisée permet de repérer ceux-ci.

Ceux relatifs au miroir m sont noirs; ceux relatifs au miroir n sont blancs car ils correspondent à une différence de côté de 1/2.

433. Projection de la fonction de Patterson sur le plan (100)

Sur cette projection, c'est le silicium qui devient l'atome lourd.

Fig. IV-4 : $KHSi_2O_5$: projection généralisée de Patterson construite à partir des réflexions (hkl)

Fig. IV-5 : $KHSi_2O_5$: projection de Patterson sur le plan (100)

En effet, le potassium(19 électrons) se trouve dans le plan m et n'est donc pas dédoublé par l'opération de symétrie correspondante; mais le silicium (14 électrons) est en position générale, donc dédoublé et a un " poids " apparent de 28 électrons.

A l'aide de la coordonnée y, commune aux deux projections, on détermine la coordonnée z de K, Si et O_1.

	y	z
K	0,038	0,535
Si	0,181	0,014
O_1	0,555	0,253

Tableau IV-3

44. PROJECTIONS DE FOURIER

Nous avons étudié les projections de Fourier successivement sur les plans (001) et (100). On fait alterner études de signes, projections de Fourier sous forme de photosommes et pointage des centres atomiques jusqu'à ce que les signes des facteurs de structure employés pour réaliser les photosommes ne changent plus.

De ces projections de Fourier, on déduit les coordonnées des deux types d'atomes d'oxygène qui n'ont pas encore été placés, à savoir :

- les atomes d'oxygène formant les pointes libres des tétraèdres de silice, soit O_2,

- les atomes d'oxygène communs à 2 tétraèdres de silice symétriques par rapport à m, soit O_3.

Les coordonnées atomiques peuvent être déterminées avec une bonne précision, en particulier la coordonnée y, commune aux deux projections.

Fig. IV-6 : $KHSi_2O_5$: projection de Fourier sur le plan (001)

Atome	x	y	z
K	0,250	0, 039	0,530
Si	0,565	0,187	0,005
O_1	0,560	0,280	0,246
O_2	0,503	0,081	0,143
O_3	0,250	0,325	0,384

Tableau IV-4 : Coordonnées atomiques déduites des projections de Fourier

La projection de Fourier sur le plan (001) est bien résolue; on voit nettement l'enchaînement des tétraèdres de silice et les atomes de potassium interfoliaires.

45. CALCULS

Les coordonnées de départ déduites des projections de Fourier correspondent à un coefficient d'incertitude R = 0,20.

Ce coefficient a été calculé pour l'ensemble des facteurs de structure des strates (hk0), (hk1) et (hk2).

$$R = \frac{\Sigma(|Fobs| - |Fcal|)}{\Sigma|Fobs|} = 0,20$$

L'hypothèse de départ a été affinée par la méthode des moindres carrés sur les strates (hk1) et (hk2).

Nous n'avons pas retenu la strate (hk0) car nous avions fait figurer des taches non observées en leur attribuant une intensité moitié de l'intensité de la tache la plus faible observée; de cette manière, on introduit évidemment des causes d'erreurs supplémentaires qui se répercutent sur la valeur de R.

Nous avons affiné progressivement les coordonnées des atomes, auxquels nous avons attribué un facteur de température

isotrope individuel B.

En fin d'affinement, le facteur d'incertitude R = 0,084.

Atome	x	y	z	B
K	0,2500	0,0384	0,5375	1,41
Si	0,5621	0,1867	0,0268	0,53
O_1	0,5509	0,2851	0,2557	0,28
O_2	0,5056	0,0778	0,1621	0,85
O_3	0,2500	0,3180	0,4053	0,09

Tableau IV-5 : Coordonnées atomiques définitives

Le facteur d'incertitude R pour la strate (hk0) calculé à partir de ces coordonnées est de 0,124.

46. DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

L'hydrogénodisilicate de potassium est un silicate phylliteux, les feuillets étant développés perpendiculairement à $\vec{b}$.

Le caractère phylliteux est d'ailleurs mis en évidence lors de l'enregistrement du spectre Debye-Scherrer au diffractographe : les cristaux, même broyés aussi finement que possible, s'orientent sur le porte-échantillon et ont tendance à reposer sur la face (010), ce qui provoque une exaltation de l'intensité de certains pics, en particulier (020).

C'est pourquoi les intensités ont été déterminée d'après un film et non sur un diffractogramme.

La même remarque est valable pour la silice.

Le motif élémentaire des feuillets est un "papillon" constitué de 2 tétraèdres de silice symétriques par rapport au

Tableau des facteurs de structure observés et calculés

H	K	L	F(OBS)	F(CALC)
2	0	0	57.3200	52.1066
4	0	0	81.6600	73.1069
6	0	0	50.2200	46.8423
8	0	0	9.1500	8.6258
10	0	0	35.5800	34.4975
0	2	0	32.9400	38.3391
1	2	0	7.2700	8.8555
2	2	0	61.7600	58.6104
3	2	0	34.9500	30.9433
4	2	0	26.4800	24.3933
5	2	0	18.5500	17.5655
6	2	0	16.2600	17.2490
7	2	0	12.6000	10.7022
8	2	0	44.9400	43.0357
9	2	0	9.6200	7.7338
10	2	0	11.6900	15.0275
0	4	0	34.1200	27.3109
1	4	0	60.4800	59.0718
2	4	0	13.6100	14.5476
3	4	0	14.8500	12.2697
4	4	0	13.6100	10.0401
5	4	0	52.9600	47.9376
6	4	0	18.6700	17.6832
7	4	0	15.2900	16.5568
8	4	0	6.3000	0.6535
9	4	0	5.2300	2.1630
0	6	0	14.4000	19.4799
1	6	0	17.3200	18.7076
2	6	0	16.8000	15.0664
3	6	0	33.2700	31.2479
4	6	0	7.8600	6.0911
5	6	0	6.2600	6.3206
6	6	0	35.2600	34.0331
7	6	0	14.2400	12.3104
8	6	0	19.3600	19.0620
9	6	0	15.8500	16.2744
0	8	0	35.0100	75.0138
1	8	0	15.0000	14.0707
2	8	0	27.6600	25.4523
3	8	0	32.2600	30.5394
4	8	0	24.4000	23.6600
5	8	0	6.6100	2.7126
6	8	0	24.1000	26.2122
7	8	0	19.2500	17.8367
8	8	0	12.2400	11.6934

Tableau des facteurs de structure observés et calculés

H	K	L	F(OBS)	F(CALC)
0	13		[illegible]	[illegible]
1	13	0	41.9000	33.3649
2	13	0	36.7300	35.7788
3	13	0	17.9600	14.0553
4	13	0	[illegible]	5.0651
5	13	0	42.5200	43.1448
6	13	0	[illegible]	5.3631
7	13	0	[illegible]	[illegible]
0	12	0	[illegible]	11.6545
1	12	0	13.6100	[illegible]
2	12	0	[illegible]	14.5491
3	12	0	30.4300	[illegible]
4	12	0	[illegible]	[illegible]
5	12	0	28.7200	[illegible]
6	12	0	16.5400	16.6796
0	14	0	[illegible]	[illegible]
1	14	0	5.9400	[illegible]
2	14	0	14.4600	[illegible]
3	14	0	[illegible]	[illegible]
4	14	0	[illegible]	[illegible]
0	2	1	[illegible]	[illegible]
0	4	1	67.4200	60.5307
0	5	1	47.7200	[illegible]
0	6	1	38.5200	36.4503
0	7	1	[illegible]	36.1331
0	9	1	14.2200	15.7566
0	10	1	33.0200	[illegible]
0	11	1	[illegible]	82.7852
0	13	1	[illegible]	[illegible]
1	0	1	[illegible]	25.5219
3	0	1	[illegible]	50.7709
5	0	1	[illegible]	[illegible]
7	0	1	18.5100	20.7756
1	1	1	[illegible]	[illegible]
1	2	1	[illegible]	[illegible]
1	3	1	[illegible]	[illegible]
1	4	1	15.7500	[illegible]
1	5	1	25.3200	[illegible]
1	6	1	7.1900	7.3593
1	7	1	[illegible]	[illegible]
1	11	1	[illegible]	[illegible]

Tableau des facteurs de structure observés et calculés

H	K	L	F(OBS)	F(CALC)
2	1	1	92.65CC	94.9CC8
2	2	1	44.79CC	4C.8883
2	3	1	12.3CCC	7.4732
2	4	1	55.92CC	45.4870
2	5	1	34.CECC	35.8522
2	7	1	30.77CC	32.5735
2	8	1	13.77CC	15.8071
2	9	1	30.19CC	30.3023
2	1C	1	32.08CC	32.9085
2	11	1	11.CCCC	7.6482
2	13	1	32.54CC	35.5889
3	1	1	37.99CC	36.2250
3	2	1	61.14CC	54.3536
3	3	1	49.8CCC	48.0827
3	4	1	10.48CC	9.4736
3	5	1	57.03CC	54.8109
3	7	1	7.25CC	6.6110
3	8	1	12.22CC	17.7546
3	9	1	60.14CC	61.7753
3	1C	1	19.49CC	21.2959
4	1	1	18.64CC	2C.5588
4	2	1	6.76CC	6.4727
4	3	1	42.76CC	42.2982
4	4	1	28.4CCC	29.5358
4	5	1	11.C3CC	12.4533
4	6	1	13.8CCC	14.7696
4	7	1	5.49CC	8.7480
4	8	1	9.92CC	13.1726
4	1C	1	15.48CC	15.8028
4	11	1	25.77CC	31.0555
5	1	1	8C.16CC	73.0115
5	2	1	16.01CC	16.8050
5	4	1	19.27CC	19.8835
5	7	1	79.9CCC	8C.6691
5	8	1	11.CCCC	1C.1745
5	9	1	26.24CC	26.5091

Tableau des facteurs de structure observés et calculés

H	K	L	F(OBS)	F(CALC)
6	1	1	21.9300	20.1818
6	2	1	19.5800	21.0361
6	3	1	69.3000	67.5598
6	4	1	15.1400	15.0247
6	5	1	35.8400	37.4634
6	6	1	13.1400	13.8336
7	2	1	23.4900	22.5230
7	3	1	20.8000	19.4244
7	5	1	25.0700	24.6239
8	1	1	29.9600	30.0237
8	3	1	18.1400	18.8340
8	5	1	46.1000	45.1896
0	1	2	15.9200	22.5570
0	2	2	10.5000	10.6140
0	3	2	41.4800	40.2192
0	5	2	26.4500	29.4567
0	6	2	59.9500	63.3252
0	7	2	12.2700	14.4584
0	8	2	49.0800	50.1551
0	9	2	14.6400	11.4761
2	0	2	47.2500	42.1678
4	0	2	20.2200	17.2416
6	0	2	60.7300	57.5586
8	0	2	12.0400	9.8398
1	1	2	22.8800	22.5373
1	2	2	9.1900	7.8842
1	3	2	5.5200	7.3024
1	4	2	60.5100	63.0859
1	5	2	7.3700	10.2236
1	8	2	25.3300	27.3384
1	9	2	10.8600	9.7682
1	10	2	23.7600	24.1077
2	1	2	38.3900	34.8038
2	2	2	39.6200	42.3796
2	3	2	8.1900	5.9855
2	4	2	28.3800	28.5158
2	5	2	10.2500	13.1783
2	6	2	31.1400	33.5420
2	8	2	15.1100	12.2939
2	9	2	37.8800	37.8690
2	10	2	26.5700	24.5403
2	13	2	19.4000	9.5965

Tableau des facteurs de structure observés et calculés

H	K	L	F(OBS)	F(CALC)
3	1	2	30.9300	32.0909
3	2	2	56.0700	56.6305
3	3	2	14.8200	17.2595
3	4	2	35.3100	36.3665
3	5	2	23.9600	29.2134
3	6	2	67.2600	71.3790
3	7	2	15.3100	10.8528
3	9	2	17.6400	16.2323
3	13	2	29.5900	19.4131
4	2	2	23.1900	22.8507
4	3	2	31.7000	32.0801
4	4	2	13.2200	13.9961
4	5	2	26.3200	27.8312
4	6	2	15.6400	15.1191
4	10	2	16.6200	15.1205
4	13	2	14.3200	3.4142
5	1	2	9.4300	7.7479
5	2	2	31.6700	30.5159
5	3	2	14.6400	15.0681
5	4	2	82.6100	81.1199
5	6	2	24.0100	23.4868
5	8	2	28.6600	29.0524
5	10	2	27.6600	25.6542
5	12	2	13.2100	21.5335
6	6	2	22.4400	20.2759
6	7	2	15.9800	13.7705
6	8	2	37.3700	36.2349
6	9	2	14.6300	13.1663
7	1	2	17.6400	17.4515
7	2	2	23.3200	21.6413
7	6	2	37.2200	34.8613
8	1	2	13.6300	10.0624
8	2	2	30.3200	24.6487
8	3	2	23.2500	20.6509
8	4	2	19.6500	17.9227
8	5	2	22.5700	21.4113
8	6	2	20.7300	17.5048

miroir m. Ces "papillons" s'enchainent pour former des anneaux à 6 tétraèdres pointant alternativement, deux par deux, de chaque coté du feuillet.

La distance O_2-O'_2 (distance entre les atomes d'oxygène voisins de deux feuillets adjacents) est de 2,489 Å.

Cette valeur faible fait conclure à l'existence d'une liaison hydrogène symétrique entre les deux atomes d'oxygène ; elle se rapproche des valeurs trouvées pour les liaisons hydrogène symétriques dans $KH(C_8H_7O_2)_2$ et dans $KH(C_7H_5O_3)_2,H_2O$ (2,443 Å et 2,458 Å respectivement d'après Manojlovic et Speakman, 1968).

La liaison étant symétrique, on en déduit que l'atome d'hydrogène est placé au centre de symétrie, en accord avec le groupe spatial.

Les atomes de potassium sont placés entre les feuillets ; chaque potassium est lié à 4 atomes d'oxygène de type O_2, deux O_2 et deux O'_2 qui forment un trapèze isocèle, proche d'un rectangle.

Le potassium est légèrement en dehors du plan du trapèze, à 0,404 Å de celui-ci.

Les distances K-O_2 et K-O'_2 sont voisines : 2,789 Å et 2,852 Å respectivement.

En général, le potassium est particulièrement difficile à extraire des silicates phylliteux, où sa coordination est de 12 ; s'il n'en est rien pour $KHSi_2O_5$, c'est probablement en raison de la coordination 4 que le potassium y présente.

Remarquons que la loi de Pauling est satisfaite.

Sur un atome d'oxygène de type O_2 subsiste une charge négative ; or chaque O_2 est lié à 2 potassium comptant pour 1/4 et à 1 hydrogène comptant pour 1/2.

Nous avons calculé les distances O-O, Si-O ainsi que les angles de valences ;

Liaison	Distance en Å
$Si - O_1$	1,647
$Si - O'_1$	1,624
$Si - O_2$	1,579
$Si - O_3$	1,638
Moyenne	1,626

Tableau IV-6

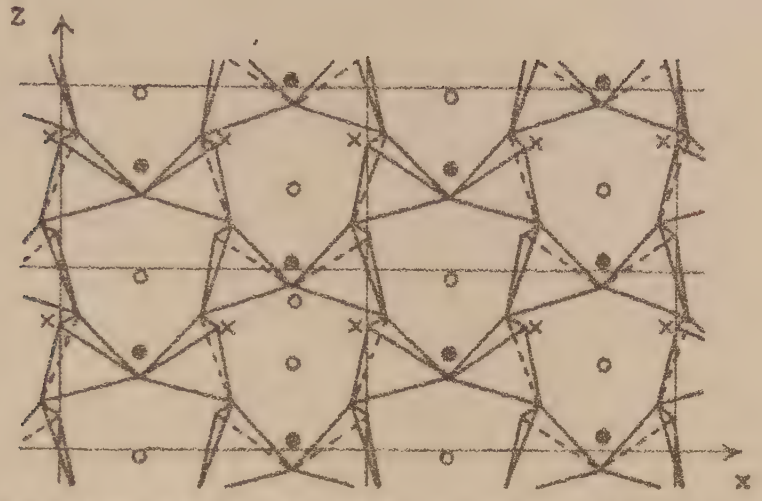
La distance $Si-O_2$ est plus courte car l'oxygène n'est lié qu'à un seul Si ;

Liaison	Distance en Å
$O_1 - O'_1$	2,670
$O_1 - O_2$	2,663
$O_1 - O_2$	2,662
$O'_1 - O_2$	2,629
$O'_1 - O_3$	2,587
$O_2 - O_3$	2,677
Moyenne	2,648

Tableau IV-7

La valeur moyenne trouvée pour la liaison O - O est la valeur communément admise dans les silicates.

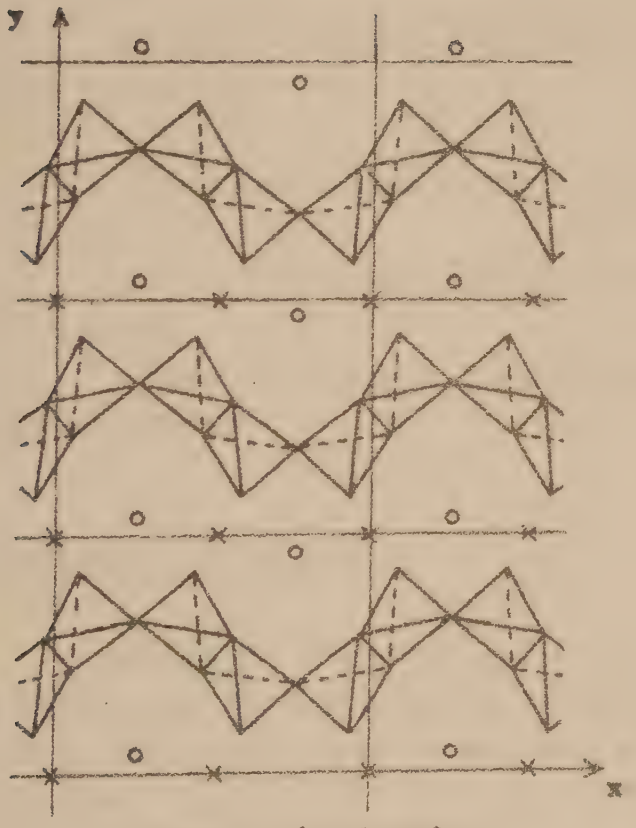
Fig. IV-7 : Projections de la structure de $KHSi_2O_5$



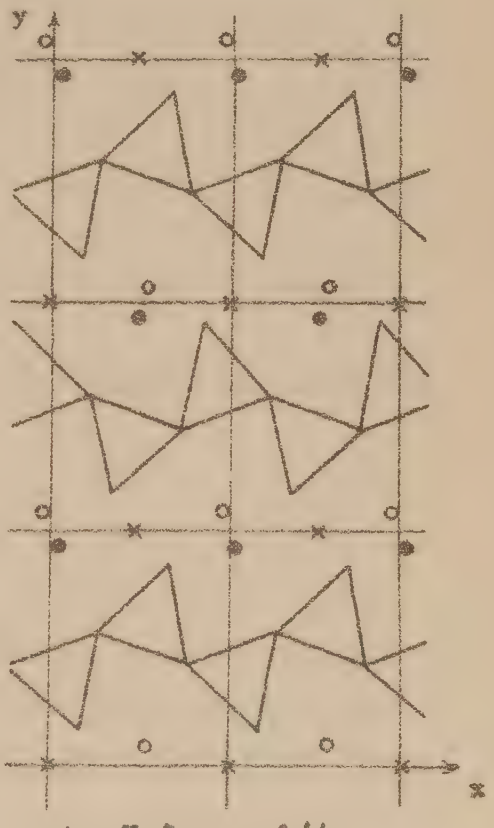
Les atomes O_2 marqués d'une croix pointent vers le haut

o K au niveau des O_2 vers le haut

• K au niveau des O_2 vers le bas



x atomes d'hydrogène



o K à x = 1/4

• K à x = 3/4

Les O_3 ne sont pas représentés

O_1 - Si - O'_1	109°20'
O_1 - Si - O_2	111°13'
O_1 - Si - O_3	108°12'
O'_1 - Si - O_2	110°19'
O'_1 - Si - O_3	104°55'
O_2 - Si - O_3	112°41'
Moyenne	109°27'

Tableau IV-8 : Angles de valence O - Si - O

La valeur moyenne trouvée est la valeur idéale pour un tétraèdre régulier.

Il n'existe dans cette structure que deux types d'angles Si - O - Si :

- ceux présents dans les chaînes s'allongeant suivant $\vec{c}$ valent 136°04'
- ceux formés par deux tétraèdres symétriques par rapport à m valent 138°26'.

47. STRUCTURE DE LA SILICE

Malgré la mauvaise qualité du cliché nous avons étudié les projections de Patterson et de Fourier réalisées à partir des réflexions observées sur la strate (hk0) ; mais aucun calcul n'a été effectué.

On peut vérifier sur la projection de Fourier que la trame des feuillets de silice est la même que dans $KHSi_2O_5$; tout au plus

les atomes d'oxygène de type O_2 d'un même " papillon " s'écartent-ils davantage l'un de l'autre

Il en résulte que les O_2 voisins de 2 " papillons " consécutifs situés d'un même côté du feuillet se rapprochent : leur distance est d'environ 3,0 Å (3,984 Å dans $KHSi_2O_5$).

Nous n'avons pu chiffrer la distance $O_2 - O'_2$ entre deux feuillets adjacents faute de disposer d'un cliché convenable de la strate(0kl).

Mais il est très probable qu'elle soit du même ordre de grandeur que la distance trouvée par Liebau dans la silice de Schwarz, c'est-à-dire 2,65 Å.

Ces groupes-OH très proches sont certainement à l'origine de la température de déshydroxylation commençante faible (60°C) observée aussi bien pour la silice de Schwarz que pour la nôtre : on admet, en général, que dans une silice amorphe la déshydroxylation ne commence que vers 200°C.

Remarquons que si, pour $KHSi_2O_5$, les H^+ se plaçaient en un centre de symétrie, il ne peut en être de même pour le silicate où nous sommes en présence de 2 H^+ qui se disposent probablement de part et d'autre de ce centre.

La proximité des groupes-OH provoque certainement la création de liaisons hydrogène intenses de feuillet à feuillet; elle permettra peut-être d'expliquer le spectre d'absorption infrarouge.

Fig. IV-8 : $H_2Si_2O_5$: projection de Patterson sur le plan (001)

Fig. IV-9 : $H_2Si_2O_5$: projection de Fourier sur le plan (001)

CHAPITRE V : PROPRIETES CHIMIQUES DE $H_2Si_2O_5$

51. LES GROUPES SILANOLS SUPERFICIELS

Les propriétés chimiques des silices hydratées sont des propriétés de surface dues à la présence de groupements silanols.

On peut calculer le nombre maximum de groupes-OH par $m\mu^2$ pour une silice amorphe. Supposons les particules sphériques de diamètre d (en $m\mu$).

La masse spécifique de la silice amorphe étant d'environ 2,20, la masse d'une particule est :

$$2,20 \times \frac{\pi}{6} \times d^3 \times 10^{-21} g.$$

Il y a donc :

$$N = 2,20 \times \frac{\pi}{6} \times d^3 \times \frac{6 \times 10^{23}}{60} \times 10^{-21} = 22 \frac{\pi}{6} d^3$$

atomes de silicium par particule.

Si n est le nombre d'atomes de silicium sur un diamètre, N peut encore s'exprimer par $N = \frac{\pi}{6} n^3$.

En égalant ces deux expressions, on trouve $n = 2,80\ d$.

Or, la surface de la particule est πd^2; il y a donc πn^2 atomes de silicium superficiels. Si on suppose que chacun de ces atomes est porteur d'un groupe-OH, il y aura $\frac{n^2}{d^2}$ groupes-OH par $m \mu^2$.

$$\frac{n^2}{d^2} = (2,80)^2 = 7,85.$$

Une silice amorphe présentera donc au plus 7,85 groupes hydroxydes par m μ^2.

Notre silice est phylliteuse et tous les atomes de silicium sont porteurs d'un groupe-OH. Sa maille élémentaire contient 8-OH répartis sur 2 feuillets.

Les paramètres dans le plan du feuillet étant de 4,91 Å et 7,45 Å, elle contient :

$$\frac{4}{4,91 \times 7,45} \times 10^2 = 10,9\text{-OH/m } \mu^2$$

Ce taux supérieur laisse espérer que notre silice présente une acidité plus marquée que celle d'une silice amorphe.

Mais la mise en suspension de $H_2Si_2O_5$ dans de l'eau distillée ne provoque aucune variation mesurable de pH.

L'éventuel caractère acide de cette silice est donc extrêmement faible; néanmoins, il peut être mis en évidence par réaction avec divers produits basiques.

52. REACTION AVEC L'AMMONIAQUE

A 1 g de $H_2Si_2O_5$, nous avons ajouté 100 cm^3 de solutions d'ammoniaque de concentrations croissantes. Les suspensions ont été agitées à froid pendant une nuit, puis la silice a été séparée par centrifugation.

Les échantillons ont été conservés sous vide sur de la chaux sodée pendant 24 heures; NH_3 a été dosé par la méthode de Kjeldahl.

Plusieurs essais ont été effectués pour chaque concentration en ammoniaque; les résultats des dosages présentent une certaine dispersion et les valeurs reportées dans le tableau ci-après n'ont qu'une valeur indicative.

Ce tableau met en évidence la présence d'un " point de rupture " qui se situe entre NH_4OH N et NH_4OH 2N.

La discontinuité est nettement mise en évidence par l'étude des produits par diffraction des rayons X et spectroscopie

infra-rouge.

Normalité en NH_4OH	% NH_3 ffxé
N/10	0,2
N/5	0,4
N/2	0,5
N	1,0
2 N	5,0
5 N	7,3
11,8 N	8,0

Tableau V-1

Jusqu'à NH_4OH N, les substances présentent les spectres de la silice; mais à partir de NH_4OH 2N , deux nouveaux spectres apparaissent (Fig. V-1 et 2).

L'analyse chimique permet d'attribuer au produit obtenu, par action d'ammoniaque concentré sur notre silice, la composition

$$4\ SiO_2,\ 2\ H_2O,\ 1{,}41\ NH_3.$$

Pour tenter d'atteindre une composition stoechiométrique, nous avons soumis la silice à l'action d'ammoniac liquide. Le tube réactionnel était placé dans un mélange de carboglace et d'acétone; nous avons fixé la durée de contact à 2 heures.

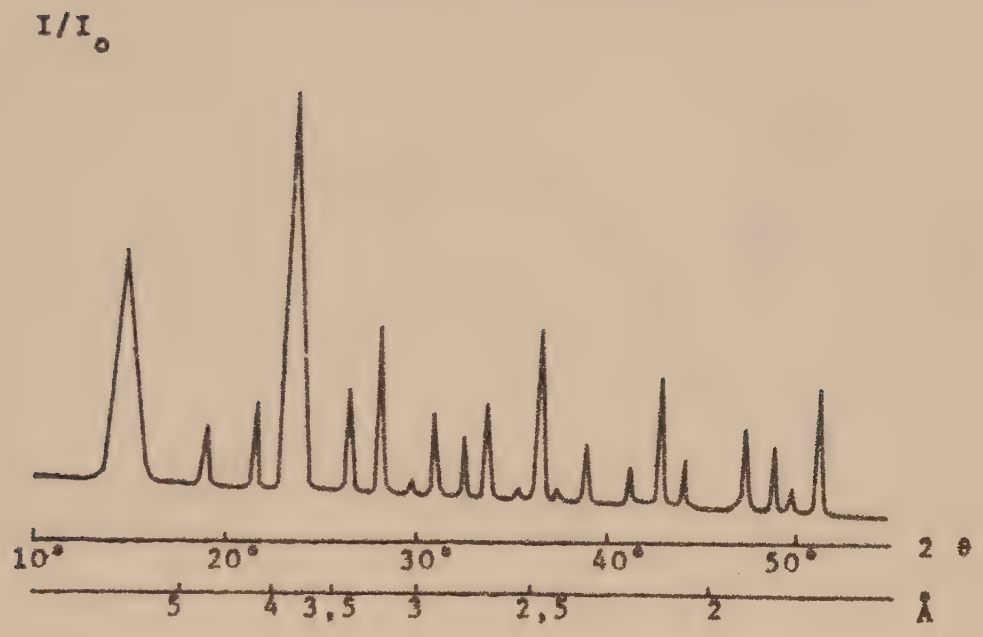
En traitant de cette manière la silice de Schwarz, Biltz (1927, 1940) avait obtenu un produit de composition

$$4\ SiO_2,\ 2\ H_2O,\ 1{,}48\ NH_3,$$

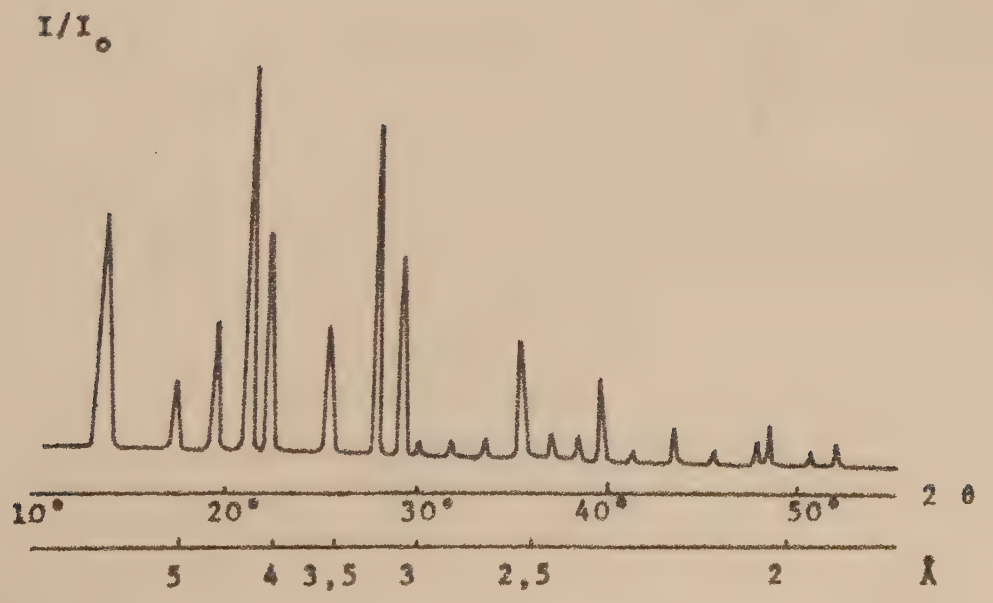
auquel il avait attribué la formule stoechiométrique limite 4 SiO_2, 2 H_2O, 2 NH_3, soit $NH_4HSi_2O_5$.

Nos essais ont porté aussi bien sur la silice de Schwarz que sur la nôtre.

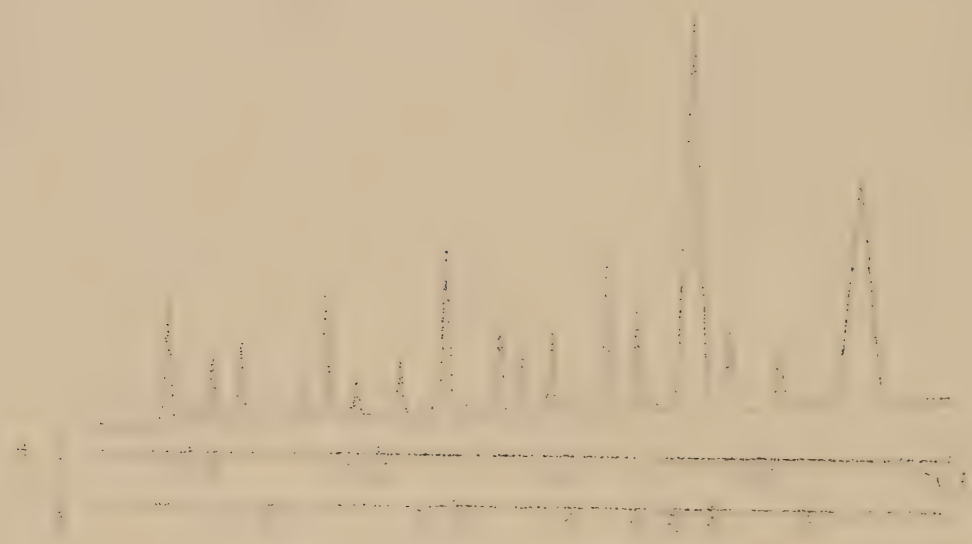
Figure V-1 : Diagrammes de diffraction des rayons X



1) $H_2Si_2O_5$



2) NH_4 H Si_2O_5



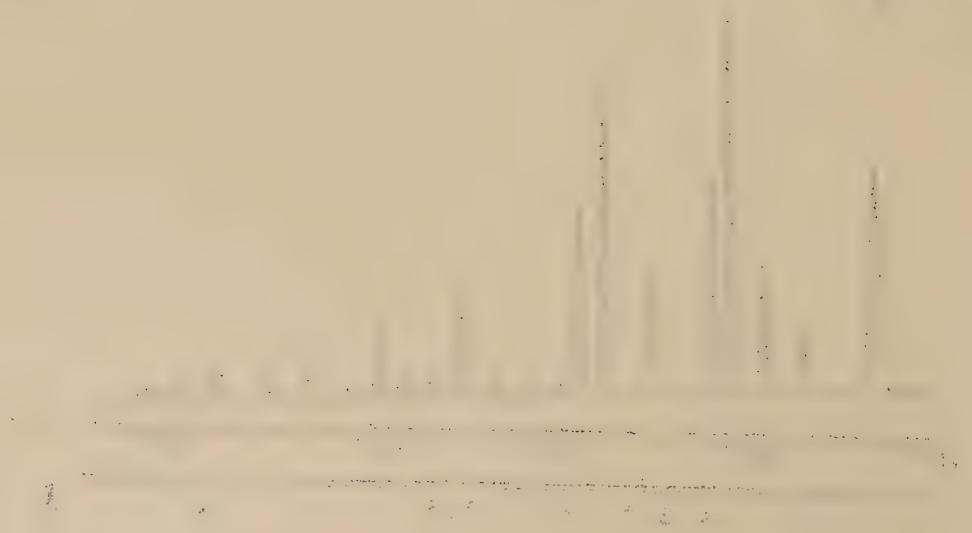
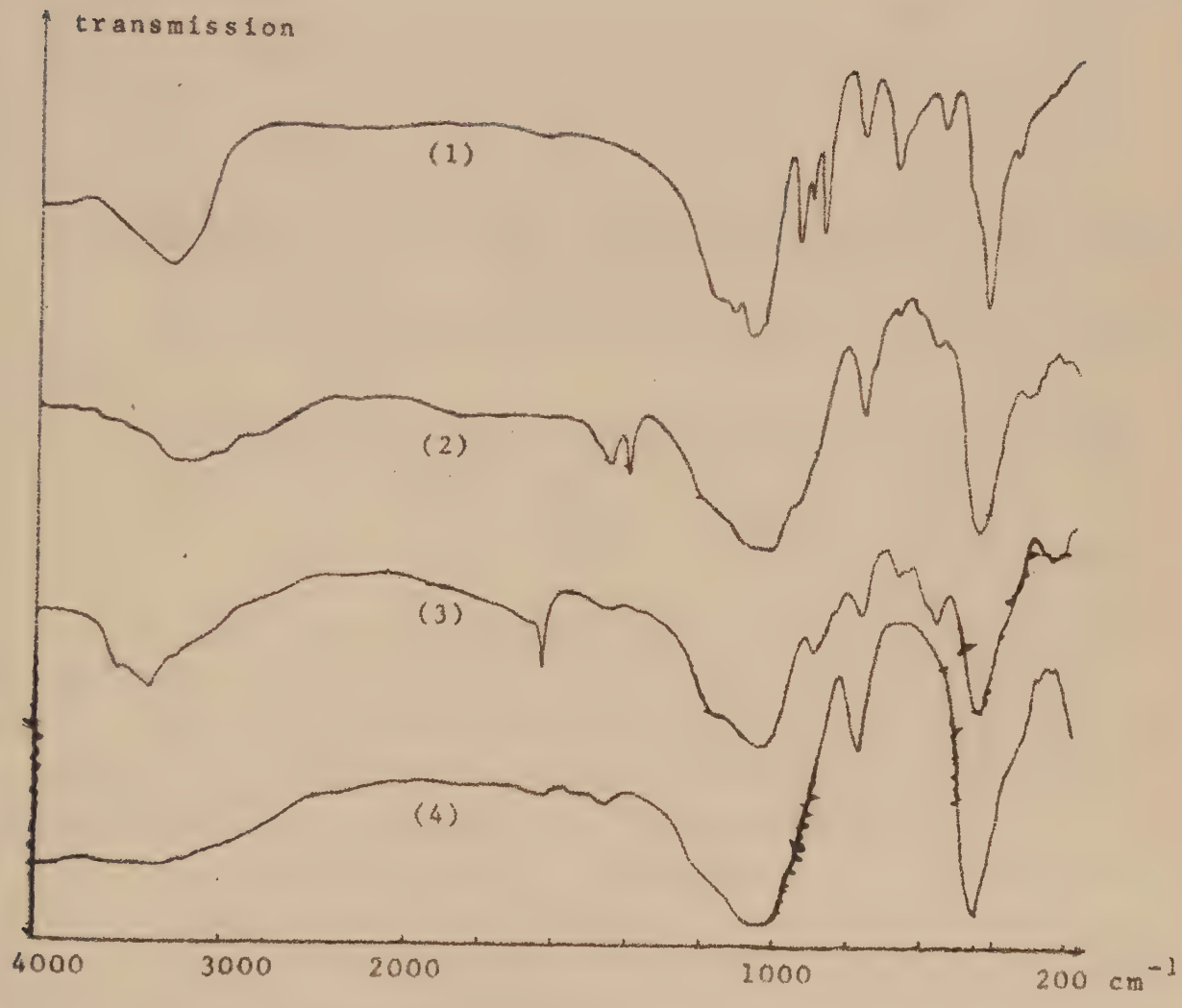


Figure V - 2 : Spectres d'absorption infra-rouge



(1) notre silice

(2) $NH_4HSi_2O_5$

(3) $NaHSi_2O_5, H_2O$

(4) $K_{0,44}H_{1,56}Si_2O_5$

Les dosages de NH_3 ont été effectués environ 1 heure après la sortie des échantillons du mélange réfrigérant.

Composants	Notre silice	Silice de Schwarz
NH_3	10,2	8,1
H_2O	11,5	11,9
SiO_2	78,1	80,2

Tableau V-2 : Analyses des silices traitées à NH_3 liquide

Des résultats de ces analyses, on déduit les compositions suivantes :

- notre silice + NH_3 liquide : 4 SiO_2, 1,96 H_2O, 1,85 NH_3
- silice de Schwarz + NH_3 liquide : 4 SiO_2, 1,98 H_2O, 1,42 NH_3.

On peut donc penser, avec Biltz, que la formule stoechiométrique limite de ces produits est 4 SiO_2, 2 H_2O, 2 NH_3.

Les teneurs en NH_3 indiquées représentent le maximum que nous ayons pu obtenir; des traitements répétés ne permettent pas d'arriver à un meilleur accord avec la stoechiométrie.

Ces réactions avec NH_3 liquide mettent en évidence la stabilité moindre de la silice de Schwarz par rapport à la nôtre. Wodtke et Liebau (1965) signalent déjà qu'elle est instable : elle s'amorphise au broyage et un échantillon conservé 18 mois à température ordinaire est devenu amorphe. Pour notre part, nous avons certes constaté que le diagramme Debye-Scherrer de la silice de Schwarz était de moins bonne qualité que celui de notre silice; mais nous n'avons pas assisté à une véritable amorphisation, peut-être parce que notre traitement à HCl 2 N endommage moins le produit que le traitement de Schwarz (H_2SO_4 80%).

TABLEAU V-3 : DIAGRAMME DE DIFFRACTION DES RAYONS X

de $NH_4HSi_2O_5$ (Schwarz)

d(Å)	I/Io	d(Å)	I/Io
9,35	F	3,20	mF
7,79	f	3,04	m
6,39	F	2,54	mf
5,02	f	2,43	f
4,55	m	2,35	ff
4,13	FF	2,29	mf
3,96	m	2,06	mf
3,77	F	1,97	f
3,48	m	1,88	mf

Signification des symboles -

FF très forte
F forte
mF moyenne-forte
m moyenne
mf moyenne-faible
f faible
ff très faible.

Par contre, après traitement à NH_3 liquide, la différence devient très nette. La substance obtenue à partir de la silice de Schwarz présente un diagramme de poudre relativement diffus (tableau V-3) et, après 3 mois, elle est devenue amorphe.

Le produit prenant naissance à partir de notre silice, au contraire a un spectre d'excellente qualité, même après avoir été abandonné 6 mois à température ambiante.

Sa formule limite 4 SiO_2, 2 H_2O, 2 NH_3 peut encore s'écrire $NH_4HSi_2O_5$, formule qu'on rapproche immédiatement de $KHSi_2O_5$.

Le parallèle est d'autant plus tentant à établir que les rayons ioniques de NH_4^+ et de K^+ sont très voisins; il est étayé par les résultats de l'analyse radiocristallographique (tableau V-4).

On ne peut manquer d'être frappé par la remarquable analogie des spectres de $KHSi_2O_5$ et $NH_4HSi_2O_5$. Ce dernier a été indexé d'après les valeurs des paramètres fournies par des clichés de cristal tournant, clichés aussi délicats à interpréter que dans le cas de la silice, les cristaux ayant conservé leur forme extérieure au cours du traitement à NH_3.

Nous pensons donc avoir réussi la synthèse d'un silicate d'ammonium, l'hydrogénodisilicate d'ammonium, isotype de l'hydrogénodisilicate de potassium.

Cet hydrogénodisilicate d'ammonium est stable; par traitement à HCl N/10, à froid, il redonne la silice hydratée cristallisée.

53. REACTIONS AVEC LES BASES ALCALINES

Soumise à froid à l'action de bases alcalines, la silice est fortement altérée; elle ne conserve pas son aspect feuilleté et sa solubilité est importante.

Bien entendu, c'est son comportement en milieu potassique qui nous a intéressé au premier chef. Mais que ce soit dans KOH N ou 2N , la solubilisation est intense et, après une nuit de contact, on ne recueille pratiquement plus rien. Nous avons donc procédé à des traitements répétés par KOH N/5. Le résidu étant quasi impos-

TABLEAU V-4

COMPARAISON DES DIAGRAMMES DE DIFFRACTION DES RAYONS X de $KHSi_2O_5$ et $NH_4HSi_2O_5$ -

$NH_4HSi_2O_5$			$KHSi_2O_5$			$NH_4HSi_2O_5$			$KHSi_2O_5$		
d(Å)	I/Io	Indices	d(Å)	I/Io	Indices	d(Å)	I/Io	Indices	d(Å)	I/Io	Indices
6,39	F	020	6,26	35	020	2,075 (large)	mf	400; 160 212	2,035	45	400; 212
5,05	mf	120	4,97	5	120						
4,55	mF	011	4,44	10	011	1,985	ff	251; 222	1,947	25	251; 222
4,14	FF	200	4,075	45	200				1,910	10	061
3,97	F	111	3,899	75	111	1,901	f	161			
3,47	m	220	3,415	60	220	1,883	mf	411; 232 142	1,842	45	142
3,20	FF	040; 031	3,141	100	040; 031	1,797	ff	312	1,768	15	312
3,05	mF	211	3,000	95	211	1,749	f	351; 322 242	1,716	60	351; 322 242
2,975	ff	140; 131	2,919	60	140; 131						
2,814	ff	221	2,770	25	221	1,705	ff	071	1,675	10	071
2,659	ff	041	2,615	30	041	1,671	ff	171; 332	1,640	10	332
2,530	m	320; 240	2,486	20	320; 240				1,638	25	171
2,431	f	002	2,370	25	301; 002	1,590	mf	080; 062	1,567	30	080; 062
2,354	f	311	2,314	15	311	1,580	mf	271; 402; 342; 113	1,548	15	402; 342
2,293	m	112									
			2,202	60	321; 241				1,528	25	511
2,187	ff	151; 122	2,140	10	151; 122	1,541	mf	123			
			2,055	45	202; 331 032				1,501	5	422
						1,515		081; 033	1,479	15	033

TABLEAU V-5

DIAGRAMME DE DIFFRACTION DES RAYONS X

a) $NaHSi_2O_5$, H_2O				b) $H_2Si_2O_5$ + C_2H_5ONa			
d(Å)	I/Io	d(Å)	I/Io	d(Å)	I/Io	d(Å)	I/Io
10,2	FF	2,700	mf	7,19	f	2,072	ff
5,92	ff	2,623	mf	6,46	F	2,006	mf
5,14	mF	2,544	ff	4,08	mF	1,947	f
4,80	ff	2,479	FF	3,90	FF	1,886	mf
4,23	ff	2,378	mF	3,62	F	1,870	mf
4,02	FF	2,288	ff	3,37	f	1,799	f
3,79	f	2,184	mf	3,23	m	1,760	ff
3,64	F	2,125	ff	3,07	f	1,711	ff
3,43	F	2,079	mf	2,971	ff	1,676	ff
3,32	ff	2,045	f	2,896	mf	1,609	f
3,18	mF	2,006	m	2,769	f	1,587	f
3,08	mF	1,988	f	2,688	F	1,549	ff
3,00	ff	1,932	m	2,547	ff	1,529	ff
2,905	mf	1,901	f	2,453	F	1,488	ff
2,816	f	1,822	m	2,375	f	1,455	m
		1,796	mf	2,322	mF		
		1,752	f	2,255	ff		
		1,716	mf	2,187	f		

sible à filtrer, nous avons dû le séparer par centrifugation.

Plusieurs essais ont été effectués qui n'ont pas donné de résultats homogènes ni en ce qui concerne la composition des produits obtenus, ni pour ce qui est de leurs spectres de diffraction des rayons X.

De plus, on remarque souvent une nette tendance à l'amorphisation.

Après un traitement moins brutal ($K_2 CO_3$ 2N), on enregistre un spectre de rayons X encore différent de ceux observés après action de KOH.

Les résultats ne sont pas plus encourageants dans le cas de la lithine, où nous avons fait les mêmes constatations que pour la potasse.

Il en va tout autrement avec la soude. Certes la quantité de sodium fixée varie dans une large mesure (12 à 18% en Na_2O); mais nous avons obtenu un seul type de spectre Debye-Scherrer, d'excellente qualité (tableau V-5).

Ce spectre est déjà observé après une heure de contact à froid, avec une solution NaOH N ou 2 N; il est également obtenu par action de $Na_2 CO_3$ 2N, bien que la quantité de sodium fixée ne dépasse pas 8% en Na_2O.

Le tableau ci-dessous donne les compositions centésimales moyennes des silicates alcalins obtenus par contact de notre silice à froid pendant 24 heures, avec :

- LiOH 2N
- NaOH 2N
- KOH N/5 (3 traitements successifs).

Composant	Li	Na	K
Me_2O	11,5	17,0	17,1
H_2O	20,2	14,8	8,1
SiO_2	68,5	68,1	75,0

Tableau V-6

On en déduit les compositions suivantes :

$2\ SiO_2,\ 0{,}67\ Li_2O,\ 1{,}96\ H_2O$ soit $Li_{1,34}\ H_{0,66}\ Si_2O_5,\ 1{,}63\ H_2O$

$2\ SiO_2,\ 0{,}48\ Na_2O,\ 1{,}45\ H_2O$ soit $Na_{0,96}\ H_{1,04}\ Si_2O_5,\ 0{,}94\ H_2O$

$2\ SiO_2,\ 0{,}29\ K_2O,\ 0{,}72\ H_2O$ soit $K_{0,58}\ H_{1,42}\ Si_2O_5,\ 0{,}01\ H_2O$.

Pour le sodium, il semble que la formule limite du produit soit $NaHSi_2O_5,\ H_2O$, chaque ion Na^+ fixé étant accompagné d'une molécule d'eau.

Pour le lithium et le potassium, il est plus difficile de tirer une conclusion; tout au plus, constate-t-on que le potassium se fixe seul, alors que le lithium est également accompagné d'eau, mais à un taux qu'on ne peut définir.

54. REACTIONS AVEC LES CATIONS ALCALINS EN MILIEU AMMONIACAL

Mise en suspension, à température ambiante, dans des solutions neutres de sels alcalins, notre silice ne réagit pas : son spectre Debye-Scherrer reste inchangé.

Mais si ces sels ont été dissous dans NH_4OH N, de nouveaux spectres de diffraction des rayons X apparaissent. Dans les mêmes conditions, les sels alcalino-terreux ne réagissent pas.

La nature de l'anion est sans influence; les analyses chimiques montrent que seuls les cations sont fixés.

La solution d'ammoniaque a été choisie normale, car à cette concentration, la fixation de NH_3 n'est pas encore importante.

Dans la grande majorité des cas, la quantité de NH_3 contenue dans le produit après contact pendant 24 heures était inférieure à 0,2%, ne dépassant jamais 1%. Dans une solution décinormale, la fixation des ions alcalins a déjà lieu, mais la réaction n'est pas totale et les pics de $H_2Si_2O_5$ subsistent dans le radiogramme.

Les résultats des dosages figurant dans le tableau ci-

dessous sont relatifs à des échantillons obtenus en traitant la silice par des solutions 2N des chlorures de lithium, de sodium et de potassium; de même qu'après traitement avec les bases, ces résultats sont assez dispersés et les pourcentages indiqués sont des valeurs moyennes.

Composant	Li	Na	K
Me_2O	9,8	12,0	13,2
H_2O	15,4	14,3	9,1
SiO_2	75,1	74,0	77,4

Tableau V-7

On en déduit les compositions suivantes :

$2\ SiO_2,\ 0{,}52\ Li_2O,\ 1{,}23\ H_2O$ soit $Li_{1,04}\ H_{0,96}\ Si_2O_5,\ 0{,}75\ H_2O$

$2\ SiO_2,\ 0{,}31\ Na_2O,\ 1{,}29\ H_2O$ soit $Na_{0,62}\ H_{1,38}\ Si_2O_5,\ 0{,}60\ H_2O$

$2\ SiO_2,\ 0{,}22\ K_2O,\ 0{,}78\ H_2O$ soit $K_{0,44}\ H_{1,56}\ Si_2O_5$.

Dans les trois cas, la fixation des cations est moins importante qu'avec la base correspondante. Le silicate de lithium obtenu ici a un spectre Debye-Scherrer différent de ceux observés après traitement à LiOH et, en ce qui concerne sa composition, on peut remarquer que le nombre de molécules d'eau d'hydratation fixées est inférieur au nombre d'ions Li^+ fixés, alors que c'est l'inverse par action de LiOH.

Le produit sodé a un diagramme de rayons X identique à celui obtenu par contact avec NaOH et il se confirme que la fixation d'un ion Na^+ va de pair avec celle d'une molécule d'eau.

Le potassium, lui, se fixe à l'état anhydre; fait remarquable, le spectre de diffraction des rayons X est identique à celui de $KHSi_2O_5$ qu'on peut donc considérer comme le terme limite d'un produit non stoechiometrique.

Comme les cations NH_4^+, les ions alcalins peuvent être éliminés par traitement à HCl N/10 et on retrouve la silice hydratée cristallisée.

55. REACTION AVEC L'ALCOOLATE DE SODIUM

Notre silice réagit aussi facilement en milieu alcoolique qu'en milieu aqueux.

Ainsi, après traitement à température ambiante pendant une nuit avec de l'alcoolate de sodium, on enregistre un nouveau spectre de diffraction des rayons X, différent de celui du produit sodé obtenu en milieu aqueux (tableau V-5).

Le même spectre est observé après un traitement de la silice par de la soude alcoolique.

Les dosages ont été effectués sur des produits résultant de l'action, pendant 24 heures à froid, de 100 cm^3 d'alcool absolu dans lesquels on avait dissous 10 g de sodium métallique, sur 2,5 g de silice hydratée cristallisée.

La teneur moyenne en Na_2O est de 16,0%, celle en SiO_2 de 70,8%.

Le produit contient seulement 1,05% de carbone, c'est-à-dire $1{,}05 \times \frac{46}{24} \simeq 2{,}0\%$ d'alcool.

Le sodium n'est donc pas fixé sous forme d'alcoolate et la faible quantité d'alcool présente est certainement adsorbée.

La perte à 1000°C est de 12,7%. En retranchant le pourcentage d'alcool, également éliminé au chauffage, on trouve une teneur en eau de 10,7%.

Ces valeurs correspondent à la composition

$$2\ SiO_2,\ 0{,}44\ Na_2O,\ 1{,}01\ H_2O$$

qui reste pour nous mystérieuse.

On peut l'écrire sous la forme $H_2Si_2O_5$, 0,44 Na_2O; mais l'adsorption de Na_2O suppose au moins son existence dans la solution, ce qui nous parait improbable.

En l'écrivant sous la forme $Na_{0,88}\ H_{1,12}\ Si_2O_5$, 0,45 H_2O, on n'arrive pas à expliquer la présence de cette eau.

Certes la fixation d'un Na^+ libère un H^+, mais il ne lui est pas offert d'OH^-.

Il nous faudrait admettre que l'alcool utilisé, malgré toutes les précautions prises, ne fût pas anhydre.

Mais même ainsi, le problème reste entier, car seule la moitié de l'eau formée resterait fixée sur la silice.

Quoi qu'il en soit, nous pouvons affirmer qu'ici encore la trame caractéristique de notre silice est conservée car, après traitement du produit à HCl N/10, on retrouve le spectre Debye-Scherrer de celle-ci.

56. REACTIONS AVEC LES AMINES

Nous avons étudié l'action de diverses amines de C_1 jusqu'à C_4 à froid en solution aqueuse.

Les amines aliphatiques primaires, secondaires ou tertiaires ont toutes réagi : les produits qui sont difficiles à filtrer et qui, encore humides, ont la consistance d'un mastic, présentent des spectres de diffraction des rayons X différents de celui de la silice.

Après contact avec l'éthylène diamine et l'hydroxyde de tétraméthylammonium, on enregistre également de nouveaux spectres.

Par contre, l'aniline et un hétérocycle à caractère basique, la pyridine, sont sans action.

Nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux butylamines.

La substance obtenue par traitement à la n-butylamine est caractérisée par une première raie, très intense, à 17,0 Å; celle obtenue à partir de la t-butylamine, une première raie, tout aussi forte, à 14,0 Å.

Or, si on admet que la fixation de l'amine a lieu du côté du doublet de l'azote, la longueur de la molécule de n-butylamine, la chaîne hydrocarbonée étant allongée, est d'environ 6 Å.

Pour la tertiobutylamine compacte, cette longueur n'est que de 3 Å.

On retrouve la différence de 3 Å, mise en évidence dans les spectres Debye-Scherrer. Il faut donc admettre que la chaîne aliphatique ne se couche pas, parallèlement aux feuillets, mais se fixe au contraire perpendiculairement à ceux-ci.

Cette réaction de fixation d'amines entre les feuillets de notre silice rappelle le comportement des montmorillonites.

Mais, à la différence de celles-ci, les rayons X ne permettent pas de mettre en évidence d'interaction avec le glycol ou le glycérol.

Les amines fixées entre les feuillets s'éliminent spontanément en quelques heures lorsque les produits sont abandonnés à l'air et on retrouve le spectre de la silice de départ. Il est donc très difficile de doser la quantité d'amines fixée; pourtant, il semble que dans le cas des butylamines, 1 site actif potentiel sur 4 environ soit occupé.

RESUME - CONCLUSIONS

A partir de mélanges de silice amorphe, de potasse et d'eau, on peut préparer par synthèse hydrothermale à des températures supérieures à 200°C, un silicate alcalin insoluble dans l'eau l'hydrogénodisilicate de potassium $KHSi_2O_5$.

Soumis à froid à l'action d'acides dilués, l'hydrogénodisilicate de potassium perd très rapidement son potassium et se transforme en une silice hydratée cristallisée. Après séchage sur P_4O_{10}, la teneur en eau de cette silice est de 13%; on peut donc lui attribuer la formule $2\ SiO_2, H_2O$ soit $H_2Si_2O_5$. A l'air, elle s'hydrate légèrement et sa teneur en eau avoisine 15%.

Une silice de même composition avait déjà été obtenue par Schwarz à partir de α-$Na_2Si_2O_5$, mais son spectre Debye-Scherrer est différent de celui de notre silice.

$KHSi_2O_5$ et $H_2Si_2O_5$ sont orthorhombiques, holoèdres; ils cristallisent dans le groupe spatial Pmnb D_{2h}^{16}; Z = 4.

Paramètres	$KHSi_2O_5$	$H_2Si_2O_5$
a	8,15	7,47
b	12,54	11,94
c	4,76	4,91

Ce sont des phyllites dont les feuillets sont développés perpendiculairement à $\vec{b}$; deux feuillets participent à la maille élémentaire.

L'unité de base $Si_2O_5^{2-}$ est un " papillon " constitué

de 2 tétraèdres de silice symétriques par rapport au miroir m. Ces papillons s'enchaînent pour former des anneaux à 6 tétraèdres pointant alternativement deux par deux de chaque côté du feuillet. Dans chaque anneau, il y a donc 4 tétraèdres d'un côté et 2 de l'autre.

L'étude structurale du silicate a pu être menée à bien sans difficulté particulière. En fin d'affinement, le facteur d'incertitude R = 0,084.

On rencontre des difficultés pour la silice car lorsque les cristaux de silicate sont attaqués par l'acide, ils baillent et macroscopiquement les feuillets de silice ne restent pas parallèles : les taches des clichés sont étalées et se prêtent peu à une étude structurale directe.

Néanmoins, nous avons pu déduire la structure de la silice de celle du silicate , en raison de leur homéotypie.

La structure de $KHSi_2O_5$ retient l'attention par deux particularités :

- le potassium interfoliaire est seulement lié à 4 atomes d'oxygène : ceci explique son départ facile en milieu acide

- les atomes d'oxygène " libres " de 2 feuillets adjacents sont très proches (2,489 Å) : ils sont donc liés par un pont hydrogène symétrique.

Dans $H_2Si_2O_5$, les K^+ sont remplacés par des H^+ mais la proximité des atomes d'oxygène subsiste : c'est pourquoi la déshydroxylation commence à très basse température (60°C).Mais entre ces oxygène, se trouvent maintenant 2 atomes d'hydrogène.

Les liaisons hydrogène intenses de feuillet à feuillet permettront peut-être d'expliquer le spectre d'absorption infrarouge caractéristique de $H_2Si_2O_5$. Il est à remarquer que dans ce spectre ne figure pas de bande à 1640 cm^{-1} : il n'y a donc pas d'eau libre.

La structure de cette silice est relativement labile, à cause de la faible température de déshydroxylation : au chauffage, elle perd son eau en même temps que son caractère spécifique. A 300°C, tout indice de cristallisation a pratiquement disparu.

Le taux de groupes hydroxydes superficiels de notre silice est de 10,9 OH/mμ^2 ; en accord avec ce taux élevé, les propriétés chimiques en milieu basique sont remarquables.

Elles se manifestent déjà par simple contact à froid avec des solutions basiques.

Ainsi, en mettant la silice en suspension dans des solutions d'ammoniaque de normalité ≥ 2N, on isole un composé présentant de nouveaux spectres de diffraction des rayons X et d'absorption infra-rouge. Sa formule limite, pratiquement atteinte par action d'ammoniac liquide, est $NH_4HSi_2O_5$. Il s'agit donc d'un hydrogénodisilicate d'ammonium, qui se révèle homéotype de $KHSi_2O_5$.

Avec des solutions de soude, le produit obtenu, également non stoechiométrique, admet la formule limite $NaHSi_2O_5$, H_2O; le même produit est obtenu par action de NaCl en solution dans NH_4OH N.

La présence d'eau libre est confirmée par la présence dans le spectre d'absorption infra-rouge d'une bande à 1640 cm^{-1}.

La substance obtenue par action de KCl en solution dans NH_4OH N correspond à la composition $K_{0,44}\ H_{1,56}\ Si_2O_5$; elle présente les mêmes spectres de diffraction des rayons X et d'absorption infra-rouge que $KHSi_2O_5$, malgré sa teneur en potassium inférieure. L'hydrogénodisilicate de potassium peut donc également être considéré comme le terme limite d'un produit non stoechiométrique; l'action de la potasse n'a pas permis de retrouver ce produit.

Par réaction avec l'alcoolate de sodium en milieu alcoolique, on obtient un silicate de sodium cristallisé, différent de celui obtenu en milieu aqueux.

Tous les produits obtenus à partir de la silice redonnent naissance à celle-ci lorsqu'on les traite à froid par HCl N/10.

Les amines aliphatiques, en solution aqueuse, se fixent entre les feuillets de la silice et les écartent, ce qui peut être mis en évidence par diffraction des rayons X.

Ainsi, en présence de n-butylamine, la périodicité perpendiculairement aux feuillets est de 17,0 Å; en présence de t-butylamine de 14,0 Å. On en déduit que la chaîne aliphatique se place normalement aux feuillets.

En abandonnant les produits à l'air, les amines s'éliminent spontanément et on retrouve la silice.

En conclusion, l'existence de silices hydratées définies, cristallisées de surcroît, est maintenant indéniable. Dans ces silices, toute l'eau est liée sous forme de groupes hydroxydes. Obtenues à partir de silicates cristallisés dont elles ont pratiquement conservé la structure, elles se distinguent nettement des gels de silice. Elles donnent lieu à des réactions topochimiques qui se traduisent par l'obtention de produits non stoechiométriques.

BIBLIOGRAPHIE

- Alexander G.B. — J. Am. Chem. Soc., 75, 2887, (1953)
- Alexander G.B., W.M. Heston Jr et Iler R.K. — J. Phys. Chem., 58, 453, (1954)
- Bailey E.H. — Am. Mineralogist, 26, 565,(1941)
- Bechtold M.F. & Snyder O.E. — U.S. Patent 2574902 (E.I. du Pont de Nemours & Cie Inc., 1951)
- Benesi H.A. & Jones A.C. — J. Phys. Chem., 63, 179, (1959)
- Brintzinger H. & Troemer B — Z. Anorg. All. Chem., 181, 237 (1929)
- Biltz W. & Rahlfs O. — Zeit. Elektrochem., 33, 491, (1927)
- Biltz W., Lehrer G.A. & Rahlfs O. — Z. anorg. all. Chem., 244, 281, (1940)
- Carman P.C. — Trans. Faraday Soc., 36, 964, (1940)
- Charlot G. — Les méthodes de la chimie analytique Analyse quantitative minérale, 4ème édition, Masson & Cie, Paris, 1961, p. 899-900.
- Ebler E. & Fellner M. — Ber. 44, 1915, (1911)
- Elkins P.B., Schull C.G. & Roess L.C. — Ind. Eng. Chem., 37, 327, (1945)
- Eugster H.P. — Science, 157, 1177, (1967)
- Funk H. & Stade H. — Z. anorg. all. Chem., 315, 79, (1962)
- Glemser O. — Z. Elektrochemie, 44, 341, (1938)

- Graham Th. — Liebigs Ann., 121, 1, (1862)
- Grimaux E. — C.R., 98, 1434, (1884)
- Guth J.L. — Thèse Strasbourg, 1964
- Iler R.K. — The colloid chemistry of silica and silicate, p. 34
- Iler R.K. — U.S. Patent 2,588,389 (E.I. du Pont de Nemours & Cie Inc., 1952)
- Iler R.K. — Journ. Colloid Science, 19, 648, (1964)
- Kautsky H. & Irnich R. — Z. anorg. all. Chem., 295, 193, (1958)
- Kraut H. — Ber., 64, 1709, (1931)
- Krejci L. & Ott E. — J. Phys. Chem., 35, 2061, (1931)
- Lenher V. — J. Am. Chem. Soc., 43, 391, (1921)
- Liebau F. — Zeit. Kristallographie, 120, 427, (1964)
- Lottermoser A. — Ber., 41, 3976, (1908)
- Mac Culloch L. — J. Am. Chem. Soc., 74, 2453, (1952)
- Manojlovic L. & Speakman J.C. — Acta Cryst. B 24, 323, (1968)
- Mehmel M. — Chemie der Erde, 11, 307, (1937)
- Morey G.W. & Fenner C.N. — J. Am. Chem. Soc., 36, 215, (1914)
- Morey G.W. — J. Am. Chem. Soc. 39, 1173, (1917)
- Murata K.J. — U.S. Geol. Survey Bull., 950, 25 (1946)
- Mylius F. & Groschuff E. — Ber.,39, 116, (1906)
- Pabst A. — Am. Miniralogist, 28, 372, (1943)
- Pascal P. — C.R., 175, 814, (1922)
- Pott J.H. — Lithogeognosia, vergl., II Aufl., p. 41; (1746)
- Pukall W. — Ber., 49, 397, (1916)

- Radczewski O.E. & Richter H. — Kolloid-Z., 96, 1, (1941)

- Rakusin M.A. — Chem. Zeitg., 50, 568, (1926)

- Rinne F. — Crystals and the fine structure of matter, Methuen, Londres, (1924)

- Robinson J.W. — U.S. Patent 2392767 (E.I. du Pont de Nemours & Co, Inc., 1946)

- Schwarz R. & Menner E. — Ber., 57, 1477, (1924)

- Schwarz R. & Richter H. — Ber., 60, 1111, (1927)

- Schwarz R. — Z. anorg. all. Chem., 276, 33, (1954)

- Schwarz R. & Hennicke H.W. — Z. anorg. all. Chem., 283, 346, (1956)

- Siffert B. & Wey R. — C.R., 253, 142, (1961)

- Siffert B. & Wey R. — C.R., 254, 1460, (1962)

- Signer R. & Gross H. — Liebigs Ann., 488, 56, (1931)

- Simon A. & Rath P. — Z. anorg. all. Chem., 202, 191, (1931)

- Spychalski R. — Z. anorg. all. Chem., 239, 317, (1938)

- Theile M. — Silikat-Z., 2, 33, (1914)

- Thiessen P.A. & Koerner O. — (Z. anorg. all. Chem. (182, 343, (1929) (189, 168, (1930) (189, 174, (1930) (197, 307, (1931)

- Treadwell W.D. — Trans. Faraday. Soc., 31,297, (1935)

- Treadwell W.D. & Wieland W. — Helv. Chim. Acta, 13, 842, (1930)

- Tschermak — Z- Phys. Chem., 53, 349, (1905)

- Bemmelen(Van) J.M. — Z. anorg. all. Chem., 59, 225, (1908)

- Verwey E.J.W. & Overbeck J.T.G. — Theory of the stability of liophobic colloïds (New-York Elsevier Publishing Co., 1948), p. 171

- Warren B.E.	J. Applied Phys., 8, 645, (1937)
- Weitz E., Franck H. & Schuchard M.	Chem. Ztg., 74, 256, (1950)
- Weyl W.A.	A new approach to surface chemistry and to heterogenous atalysis Mineral Industries Exp. Sta. Bull. N° 57, Pennsylvania State College, (1951),p. 46.
- Willstäter R., Kraut H. & Lobinger K.	Ber., 62, 2027, (1929).
- Wodtke F. & Liebau F.	Z. anorg. all. Chem., 335, 178, (1965)
- Wyart J.	Bull. Fr. Min., 56, 81, (1933).
- Zsigmondy R.	Z. anorg. all. Chem., 71, 356 (1911)
- Zsigmondy R., Bachmann W. & Stevenson E.F.	Z. anorg. all. Chem., 75, 189, (1912).

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I : Etude bibliographique de la silice hydratée 3

11. L'acide monosilicique 4

111. Attaque acide de silicates 4

112. Hydrolyse de composés monomères ... 6

113. La polymérisation de l'acide monosilicique 7

12. Les sols et les gels 8

121. Les silices colloïdales 8

122. Les gels de silice 10

13. Les silices hydratées définies 12

131. Les essais de Tschermak 12

132. La théorie colloïdale 15

133. Nouvelles tentatives 17

134. Les silices pulvérulentes 21

135. Les silices hydratées cristallisées 22

CHAPITRE II : L'hydrogénodisilicate de potassium 27

21. Etude partielle du diagramme K_2O, Al_2O_3, SiO_2, H_2O 27

211. Produits de départ 27

212. Mode opératoire 27

213. Discussion des résultats 28

22. Microanalyses 31

221. Généralités 31

222. Mise au point de la fusion alcaline 33

23. Les deux variétés de $KHSi_2O_5$ 35

24. Préparation de $KHSi_2O_5$ 39

25. Propriétés de $KHSi_2O_5$ 40

251. Observations cristallographiques .. 42

252. Examen au microscope polarisant ... 43

253. Densité 44

CHAPITRE III : La silice hydratée cristallisée 45
31. Attaque acide de $KHSi_2O_5$ 45
311. Extraction du potassium 45
312. Enregistrement cinématographique ... 46
32. Composition stoechiométrique de la silice ... 48
33. Préparation de la silice de Schwarz 50
34. Déshydratation de $H_2Si_2O_5$ 51
341. Essais à la thermobalance 51
342. Déshydratation discontinue 55
343. Analyse thermique différentielle ... 57
35. Spectres d'absorption infra-rouge 59

CHAPITRE IV : Etude radiocristallographique 63
41. Détermination du groupe spatial 63
42. Mesure des intensités 65
43. Etude de la fonction de Patterson 66
431. Projection de la fonction de Patterson sur le plan (001) 67
432. Etude de la projection de Patterson généralisée 68
433. Projection de la fonction de Patterson sur le plan (100) 68
44. Projections de Fourier 69
45. Calculs 70
46. Description de la structure 71
47. Structure de la silice 79

CHAPITRE V : Propriétés chimiques de $H_2Si_2O_5$ 81
51. Les groupes silanols superficiels 81
52. Réaction avec l'ammoniaque 82
53. Réactions avec les bases alcalines 88
54. Réactions avec les cations alcalins en milieu ammoniacal 92
55. Réaction avec l'alcoolate de sodium 94
56. Réactions avec les anions 95

RESUME - CONCLUSIONS 97

BIBLIOGRAPHIE 101

Propositions données par la Faculté
ou, éventuellement, seconde Thèse :

"INFLUENCE DE COMPOSES VOLATILS, A L'EXCLUSION DE L'EAU, SUR L'EQUILIBRE DE SYSTEMES SILICATES"

Strasbourg, le 6 juillet 1968
Le président du Jury,

signé : H. SAUCIER

Vu et permis d'imprimer
Strasbourg, le 6 juillet 1968
LE DOYEN,

signé : J.H. VIVIEN

Propositions données par la Faculté
ou, éventuellement, seconde thèse :

"INFLUENCE DE CORPOSES VOLATILS, A L'EXCLUSION DE L'EAU,
SUR L'EQUILIBRE DE SYSTEMES SILICATES"

Besançon, le 6 juillet 1968

Le président du Jury,

signé : R. SAUCIER

Vu et permis d'imprimer

Besançon, le 6 juillet 1968

LE DOYEN,

signé : J.R. VIVIEN